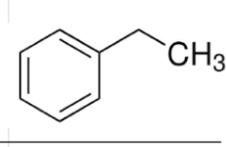
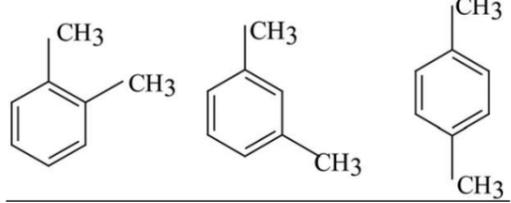
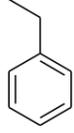
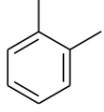
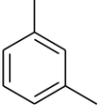
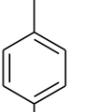


乳劑類農藥中乙苯(Ethylbenzene)與二甲苯(Xylene)溶劑檢驗方法修正草案對照表

修正名稱	現行名稱	說明
乳劑類農藥中乙苯(Ethylbenzene)及二甲苯(Xylene)其他成分檢驗方法	乳劑類農藥中乙苯(Ethylbenzene)與二甲苯(Xylene)溶劑檢驗方法	依據農藥標準規格準則第三條附表三之一將乙苯及二甲苯列為農藥其他成分，爰修正現行名稱中「溶劑」為「其他成分」。
修正規定	現行規定	說明
<p>一、結構及物理化學性質</p> <p>普通名稱：<u>乙苯、二甲苯</u></p> <p>化學名稱：<u>乙苯 Ethylbenzene (CAS; 100-41-4)、二甲苯 Xylene(CAS; 1330-20-7)</u>。</p> <p>化學結構：</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Ethylbenzene</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Xylene</p> </div> </div> <p>分子式：C_8H_{10}</p> <p>分子量：106.17</p> <p>理化性質：</p> <p>外觀：無色透明液體。</p> <p>熔點：$-25^{\circ}C$(<i>o</i>-xylene)、$-47.8^{\circ}C$(<i>m</i>-xylene)、$13.2^{\circ}C$(<i>p</i>-xylene)、$-95^{\circ}C$(ethylbenzene)。</p> <p>沸點：$144.5^{\circ}C$(<i>o</i>-xylene)、$139.1^{\circ}C$(<i>m</i>-xylene)、$138.4^{\circ}C$(<i>p</i>-xylene)、$136^{\circ}C$(ethylbenzene)。</p> <p>蒸氣壓：乙苯：9.6 mm Hg($25^{\circ}C$)。</p> <p>二甲苯 $6.65\text{-}8.80\text{ mm Hg}$($25^{\circ}C$)。</p> <p>溶解度：乙苯：水 169mg/L($25^{\circ}C$)，溶於乙醇、乙醚。</p> <p>二甲苯：水 106 mg/L($25^{\circ}C$)，溶於乙醇、乙醚。</p> <p>二、劑型：<u>乳劑(EC)、水基乳劑(EW)</u>。</p> <p>三、分析方法：</p> <ol style="list-style-type: none"> 適用範圍：本方法適用於乳劑、水基乳劑類農藥中乙苯與二甲苯等八碳芳香烴(C8 aromatic hydrocarbon)含量之定性及定量分析。 檢驗方法：氣液相層析法 (Gas liquid chromatography, 簡稱 GLC)。 <p>2.1 裝置：</p> <ol style="list-style-type: none"> 2.1.1 氣液相層析儀操作條件： <ol style="list-style-type: none"> 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：$0.25\text{ mm} \times 60\text{ m}$ (ID \times L), <u>ZB-Ibo</u>WAX, $0.25\text{ }\mu\text{m}$ film thickness, 或相當等級。 2.1.2 超音波振盪裝置 (頻率 $40\text{-}50\text{ KHz}$)，振盪器。 <p>2.2 試藥：</p>	<p>一、農藥結構及物理化學性質</p> <p>化學名稱：<u>二甲苯 xylene mixture (CA; 1330-20-7)</u>，包含鄰二甲苯 <i>o</i>-xylene, 1,2-dimethylbenzene (CA; 95-47-6)，間二甲苯 <i>m</i>-xylene, 1,3-dimethylbenzene (CA; 108-38-3)，對二甲苯 <i>p</i>-xylene, 1,4-dimethylbenzene (CA; 106-42-3)。</p> <p>乙苯 ethylbenzene (CA; 100-41-4)。</p> <p>化學結構：</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>ethyl benzene</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>o</i>-xylene</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>m</i>-xylene</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>p</i>-xylene</p> </div> </div> <p>分子式：C_8H_{10}</p> <p>分子量：106.17</p> <p>理化性質：</p> <p>外觀：無色芳香味液體。</p> <p>熔點：$-25^{\circ}C$ (<i>o</i>-xylene)，$-47.4^{\circ}C$ (<i>m</i>-xylene)，$13.2^{\circ}C$ (<i>p</i>-xylene)，$-95.01^{\circ}C$ (ethylbenzene)。</p> <p>沸點：$144^{\circ}C$ (<i>o</i>-xylene)，$138.8^{\circ}C$ (<i>m</i>-xylene)，$138.5^{\circ}C$ (<i>p</i>-xylene)，$136.19^{\circ}C$ (ethylbenzene)。</p> <p>蒸氣壓 ($25^{\circ}C$)：0.9 kPa (<i>o</i>-xylene)，1.1 kPa (<i>m</i>-xylene)，1.2 kPa (<i>p</i>-xylene)。(20 $^{\circ}C$)：0.9 kPa (ethylbenzene)。</p> <p>溶解度：溶於乙醇和乙醚，不溶於水。</p> <p>二、分析方法：</p> <ol style="list-style-type: none"> 適用範圍：本方法適用於乳劑類農藥中乙苯與二甲苯等八碳芳香烴 (C8 aromatic hydrocarbon) 含量之定性及定量分析。 檢驗方法：氣液相層析法 (Gas liquid chromatography, 簡稱 GLC)。 <p>2.1 裝置：</p> <ol style="list-style-type: none"> 2.1.1 氣液相層析儀： <ol style="list-style-type: none"> 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：$0.25\text{ mm} \times 60\text{ m}$ (ID \times L), DB-WAX, $0.25\text{ }\mu\text{m}$ film thickness, <u>融矽管柱</u>或相當等級。 2.1.2 超音波振盪裝置 (頻率 $40\text{-}50\text{ KHz}$)，振盪器。 <p>2.2 試藥：</p> <ol style="list-style-type: none"> 2.2.1 標準品： <ol style="list-style-type: none"> 2.2.2.1 乙苯，純度經標定之分析級對照用標準品。 	<p>現行檢驗方法僅適用於乳劑，因應市場上新增水基乳劑劑型並廣泛使用，爰將水基乳劑劑型納入，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>

2.2.1 參考物質：

乙苯(Ethylbenzene)，純度經標定之分析級對照用參考物質。

二甲苯(Xylene)，純度經標定之分析級對照用參考物質。

2.2.2 丙酮 (Acetone) 為分析級溶劑。

2.3 器具及材料：

2.3.1 定量瓶 10 mL、25mL、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(STDA)：

稱取約含乙苯與二甲苯各 100±10mg (記錄至 0.1 mg) 之已知純度分析級對照用參考物質，分別置於 10 mL 定量瓶中，加入 8 mL 丙酮，以超音波振盪至完全溶解後(約 5 分鐘)，回至室溫，以丙酮定容至刻度，為 10000 μg/mL 貯存標準液。再各取乙苯與二甲苯貯存標準液 3 mL 置於 25 mL 定量瓶中，混合均勻，以丙酮定容至刻度，為乙苯與二甲苯之 1200 μg/mL 混合貯存標準液。

2.5 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作(STD A-1~STD A-5)：

取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 之 1200 μg/mL 乙苯與二甲苯混合貯存標準液，分別置於 10mL 定量瓶中，以丙酮稀釋定容至刻度，使成含 120+120、240+240、360+360、480+480、600+600μg/mL 之乙苯與二甲苯操作標準液 (Working standard solution)，各操作標準液以 0.22 μm 親水性聚丙烯過濾膜過濾之，作為檢液，分別取 1 μL 注入氣液相層析儀分析之，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。二甲苯尖峰面積為鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯之面積總和。

2.6 檢液之配製：

將檢體充分混合後，分別稱取 3 重複約含乙苯與二甲苯各 3.6±0.36 mg (記錄至 0.1mg) 之樣品，置於 10 mL 定量瓶中，加入 8mL 丙酮，以振盪器混合後，回至室溫，以丙酮定容至刻度，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(最後濃度約含 360μg/mL 乙苯與 360μg/mL 二甲苯)。

2.7 鑑別試驗及含量測定：

2.7.1 儀器操作條件：

2.7.1.1 溫度：

注入器：250 °C。

層析管柱：40°C維持 1 分鐘，以每分鐘 3°C升至 130°C，再以每分鐘 20°C升至 250°C，持續 13 分鐘。

檢出器：300 °C。

2.7.1.2 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。

氬氣：40 mL/min。

空氣：400 mL/min。

2.7.2 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，由標準檢量線計算檢液濃度：

2.2.2.2 鄰二甲苯，純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.2.3 間二甲苯，純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.2.4 對二甲苯，純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.2 二硫化碳 (Carbon disulfide) 為分析級溶劑。

2.3 器具及材料：

2.3.1 定量瓶 10 mL、100 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：

稱取約含乙苯及三種二甲苯異構物 420±10 mg (記錄至 0.1 mg) 之已知純度分析級對照用標準品，置於 100 mL 定量瓶中，以二硫化碳定容至刻度，為含各 4200 μg/mL 之乙苯及三種二甲苯異構物貯存標準液。

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

取 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 之 4200 μg/mL 乙苯及三種二甲苯異構物貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以二硫化碳定容至刻度，混合均勻，使成含 210、420、840、1260、1680、2100 μg/mL 之乙苯及三種二甲苯異構物操作標準液 (Working standard solution)。分別取 1 μL 注入氣液相層析儀分析之，以其濃度為 x 軸、尖峰面積為 y 軸，經迴歸分析求得乙苯及二甲苯各異構物之標準檢量線： $y=a+bx$ ，a、b 為常數。

2.6 檢液之配製：

將檢體充分混合後，以刻度吸管精確量取 0.5 mL 之樣品，置於 10 mL 樣品瓶中，記錄樣品重量 (記錄至 0.1 mg)，加入 5 mL 二硫化碳，以超音波振盪 5 分鐘，回至室溫，以二硫化碳定容至刻度，混合均勻，並以 0.2 μm 耐龍過濾膜過濾之，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 溫度：

注入器：240 °C。

層析管柱：40 °C，1 分鐘；每分鐘 4 °C 升至 140 °C；再視需要升溫淨化管柱 (例：以每分鐘 10 °C 升至 250 °C，維持 3 分鐘)。

檢出器：270 °C。

2.7.1.2 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。

氬氣：30 mL/min。

空氣：300 mL/min。

2.7.2 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，由標準檢量線計算檢液濃度： $x_c = \frac{y_e - a}{b}$ ，

式中 x_c 為檢液中乙苯之濃度， y_e 為檢液中乙苯之尖峰面積； $x_o = \frac{y_o - a}{b}$ ，式

中 x_o 為檢液中鄰二甲苯之濃度， y_o 為檢液中鄰二甲苯之尖峰面積； $x_m =$

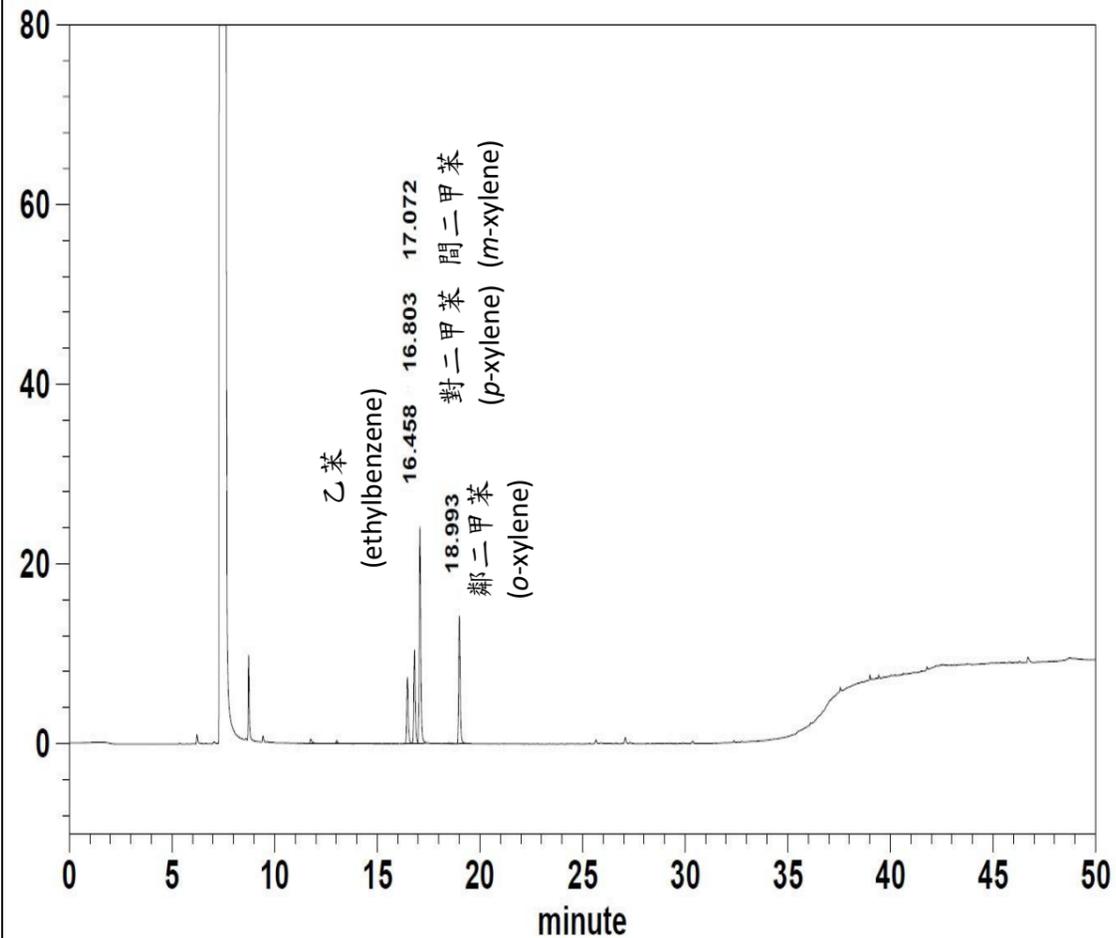
$x = \frac{y-a}{b}$ ，式中 x 為檢液中乙苯、二甲苯濃度， y 為檢液中乙苯、二甲苯

尖峰面積(鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯之面積總和)，
並依下式計算其含量：

成分含量 (% 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：



四、參考文獻：

1. PubChem

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/XYLENE#section=Information-Sources> (擷取日期：2023/08/22)

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethylbenzene#section=Boiling-Point> (擷取日期：2024/01/31)

2. 乳劑類農藥中乙苯(ethylene)與二甲苯(xylene)溶劑檢驗方法。農業部動植物防疫檢疫署改制前行政院農業委員會動植物防疫檢疫局 93 年 8 月 10 日防檢三字第 0931484437 號公告。

3. 勞動部職業安全衛生署-職業性二甲苯中毒之認定參考指引(112 年 5 月)。

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。

$\frac{y_m - a}{b}$ ，式中 x_m 為檢液中間二甲苯之濃度， y_m 為檢液中間二甲苯之尖峰面

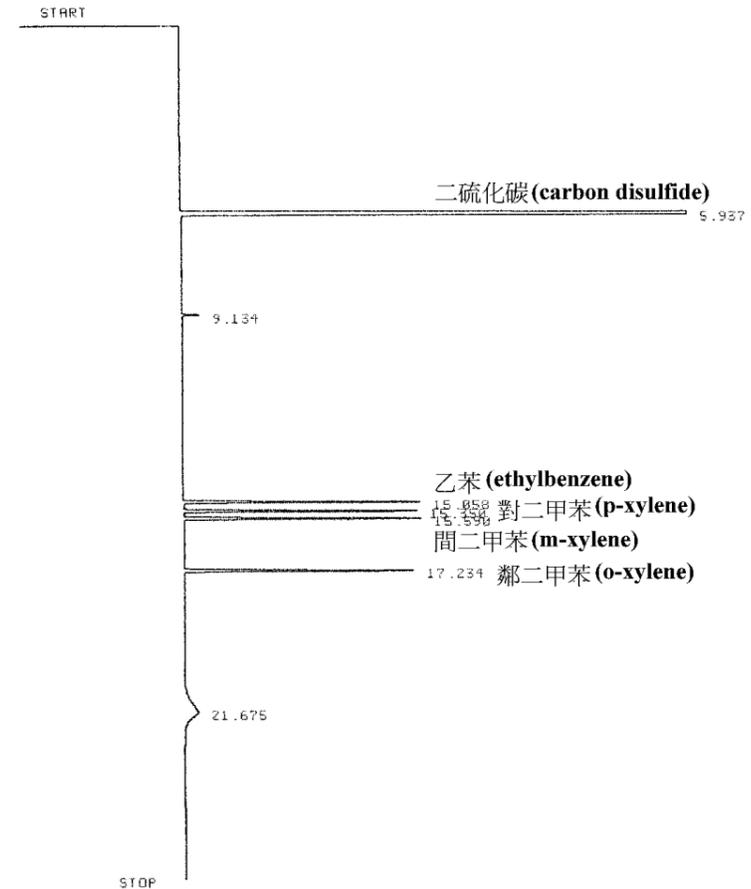
積； $x_p = \frac{y_p - a}{b}$ ，式中 x_p 為檢液中對二甲苯之濃度， y_p 為檢液中對二甲苯之

尖峰面積；並依下式分別計算乙苯與二甲苯各異構物之含量：

成分含量 (% w/w)

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

2.8 圖譜：



三、注意事項：

1. 本方法偵測乙苯及二甲苯各異構物個別含量之範圍為 0.5~5%，如含量過高，檢液應再以適當倍數稀釋。
2. 過濾前應觀察溶液是否均勻，避免吸取與二硫化碳分層之液體，如水基乳劑或微乳劑中之水。

四、參考文獻：

1. xylenes (o-, m-, p-isomers) ethylbenzene – (OSHA organic analytical method #1002).

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。

- 2.建議使用不同來源或相同來源不同批號之參考物質做為查核參考物質，配製貯存標準液 (STDA) 及貯存查核標準液 (STDB) 之參考物質，其稱取量應為 100 ± 10 mg，且二者之相差應不大於 0.2 mg。
- 3.系統平衡測試：重複連續注入操作標準液 (STDA-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 (STDB-3) 查核檢量線，依所得之參考物質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，其參考物質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 99~101% 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 ($RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$)， $RSD_r = RSD_R \times 0.67$)，10% 二甲苯及 2% 乙苯含量之樣品可接受 RSD_r 值，計算如下：
- $C = 0.10$
 $RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.1)} = 2.83$
 $RSD_r = 2.83 \times 0.67 = 1.90$
- $C = 0.02$
 $RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.02)} = 3.60$
 $RSD_r = 3.60 \times 0.67 = 2.41$
- 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。

- 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-標準液 1-檢液 1-檢液 1-標準液 2-標準液 2-檢液 2-檢液 2-標準液 3-標準液 3-檢液 3-檢液 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 5% 之有效成分含量， $\%RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$ ， $C = 0.05$ ， $RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)} = 3.14$ 是實驗室間之 CV 值。而重複性可接受之 $RSD_r = RSD_R \times 0.67 = 2.10$ 。