

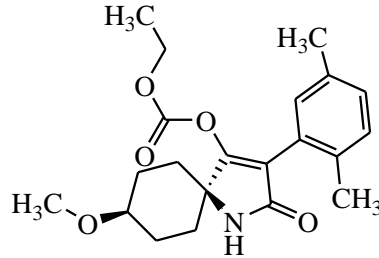
賜派滅 (Spirotetramat) 農藥有效成分檢驗方法

一、農藥結構及物理化學性質：

普通名稱：賜派滅(CIPAC No. 795)

化學名稱：*cis*-4-(ethoxycarbonyloxy)-8-methoxy-3-(2,5-xylyl)-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-2-one (IUPAC). *cis*-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ethyl carbonate (CA; 203313-25-1).

化學結構：



分子式： $C_{21}H_{27}NO_5$

分子量：373.45

理化性質：

外觀：白色粉末。

熔點：142 °C。

沸點：235 °C (分解)。

蒸氣壓： 5.6×10^{-6} mPa (20 °C)； 1.5×10^{-5} mPa (25 °C)。

溶解度：水 29.9 mg/L (pH 7, 20 °C)。正己烷 0.055、二氯甲烷 >600、二甲亞砜 200-300、甲苯 60、丙酮 100-120、乙酸乙酯 67、乙醇 44 (均為 g/L, 20 °C)。

安定性：30 °C 下，安定性大於 1 年；水解半衰期 32.5 天(pH 4)、8.6 天(pH 7)、0.32 天(pH 9) (均在 25 °C)。

二、劑型：水懸劑 (SC)。

三、作用：殺蟲劑。

四、分析方法：

1. 適用範圍：本方法適用於賜派滅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)。

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)，Phenomenex Gemini - NX 110A C18, 5 μm, 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：賜派滅，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 硫酸 (Sulfuric acid) 為分析級試藥 (純度 96%，比重 1.84)。

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

2.2.5 0.0025 M 硫酸水溶液：量取 1.4 mL 硫酸置於已放入約 400 mL 去離子水之 500 mL 定量瓶中混合均勻，回至室溫，再與去離子水定容至刻度，混合均勻。再量取此溶液 50 mL 置 1 L 定量瓶中，以去離子水定容至刻度，混合均勻。

2.3 器具及材料：

2.3.1 定量瓶 10 mL 、 50 mL 、 500 mL 、 1000 mL 。

2.3.2 刻度吸管。

2.3.3 $0.22 \mu\text{m}$ 親水性聚丙烯(Hydrophilic polypropylene)過濾膜。

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

稱取約含賜派滅 $25 \pm 5 \text{ mg}$ (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 氘甲烷，以超音波振盪至完全溶解後 (約 15 分鐘)，回至室溫，以氘甲烷定容至刻度，為 $500 \mu\text{g/mL}$ 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 $500 \mu\text{g/mL}$ 賜派滅貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以氘甲烷定容至刻度，使成含 50 、 100 、 150 、 200 、 $250 \mu\text{g/mL}$ 之賜派滅操作標準液 (Working standard solution)，各操作標準液以 $0.22 \mu\text{m}$ 親水性聚丙烯過濾膜過濾後，分別取 $10 \mu\text{L}$ 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，分別稱取三重複約含賜派滅 $75 \pm 5 \text{ mg}$ (記錄至 0.1 mg) 之樣品，置於 50 mL 定量瓶中，先加入 5 mL 的去離子水使樣品分散，再加入 40 mL 氘甲烷，以超音波振盪 15 分鐘，回至室溫，以氘甲烷定容至刻度，混合均勻，再取此溶液 1.0 mL 置於 10 mL 定量瓶，以氘甲烷定容至刻度 (最後濃度約含 $150 \mu\text{g/mL}$ 賜派滅)，並以 $0.22 \mu\text{m}$ 親水性聚丙烯過濾膜過濾之，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 波長： 240 nm 。

2.7.1.2 動相： 0.0025 M 硫酸水溶液+ 氘甲烷 ($40 + 60$ ， v/v)

2.7.1.3 流速： 1.0 mL/min 。

2.7.1.4 注入量： $10 \mu\text{L}$ 。

2.7.1.5 分析溫度： $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.7.2 取操作標準液及檢液各 $10 \mu\text{L}$ ，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 為檢液中賜派滅濃度， y 為檢液中賜派滅尖峰面積，並依下

式計算其含量：

有效成分 (%， w/w)

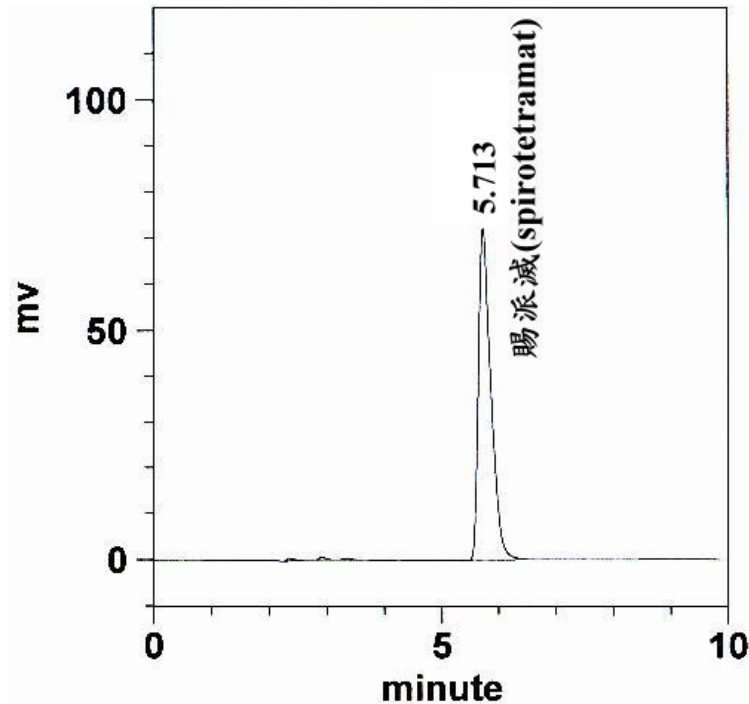
$$= \text{檢液濃度 } (\mu\text{g/mL}) \times \text{稀釋體積 } (\text{mL}) \times \frac{1\text{g}}{10^6 \mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重 } (\text{g})} \times 100$$

或

$$\text{有效成分 } (\text{g/L}) = \text{檢液濃度 } (\mu\text{g/mL}) \times \text{稀釋體積 } (\text{mL}) \times \frac{1\text{g}}{10^6 \mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重 } (\text{g})} \\ \times \text{密度 } (\text{g/mL}) \times 1000 (\text{mL/L})$$

註：樣品密度參照 CIPAC MT 3.2.1 比重瓶法 (Capillary stoppered pycnometer method) 進行，測試樣品於操作室溫之密度。

2.8 圖譜：



五、參考文獻：

1. Zitzmann, W. 2007. Determination of Movento in Formulations Assay-HPLC, External Standard, Bayer CropScience AG. analytical method no.:AM002104MF2. 11pp.
2. MacBean C., Ed. 2012. "The Pesticide Manual", 16th ed., BCPC.

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 (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 RSDr

值。例如：依 Horwitz 方程式 ($RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$), $RSD_r = RSD_R \times 0.67$), 9.6% 有效成分含量之樣品可接受 RSD_r 值, 計算如下:

$$C = 0.096$$

$$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.096)} = 2.85$$

$$RSD_r = 2.85 \times 0.67 = 1.91$$

- 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。