

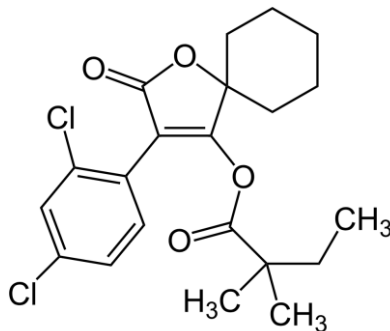
賜派芬 (Spirodiclofen) 農藥有效成分檢驗方法草案

一、農藥結構及物理化學性質：

普通名稱：賜派芬 (CIPAC No. 737)

化學名稱：3-(2,4-dichlorophenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl 2,2-dimethylbutyrate (IUPAC). 3-(2,4-dichlorophenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl 2,2-dimethylbutanoate (CAS RN: [148477-71-8]).

化學結構：



分子式： $C_{21}H_{24}Cl_2O_4$

分子量：411.3

理化性質：

外觀：白色粉末狀固體。

熔點： $94.8^{\circ}C$

蒸氣壓： $< 3 \times 10^{-4}$ mPa ($20^{\circ}C$)。

比重：1.29。

溶解度：水 0.05 (pH 4)、0.19 (pH 7) (mg/L, $20-25^{\circ}C$)。丙酮 > 250 、乙腈 > 250 、二氯甲烷 > 250 、二甲基亞砜 75、乙酸乙酯 > 250 、正庚烷 20、異丙醇 47、正辛醇 44、聚乙二醇 24、二甲苯 > 250 (均為 g/L, $20-25^{\circ}C$)。

安定性：水溶液中，於 pH 4 環境下半衰期為 119.6 天，於 pH 7 環境下半衰期為 52.1 天，於 pH 9 環境下半衰期為 2.5 天 (均為 $20^{\circ}C$ 下)。

二、劑型：水懸劑 (SC)。

三、作用：殺蟎劑。

四、分析方法：

1. 適用範圍：本方法適用於賜派芬水懸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： $0.25\text{ mm} \times 30\text{ m}$ (ID $\times$ L), DB-5MS, $0.25\text{ }\mu\text{m}$ film thickness, 或相當等級)

2.1.2 超音波振盪裝置 (頻率 40-50 KHz), 振盪器。

2.2 試藥：

2.2.1 標準品：賜派芬 (Spirodiclofen), 純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.2 內標準品：鄰苯二甲酸二[2-乙基己基]酯 (Di(2-ethylhexyl) phthalate), 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、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：

秤取約含賜派芬 $25 \pm 5 \text{ mg}$ (記錄至 0.1 mg) 之已知純度分析級對照用標準品，置於 25 mL 定量瓶中，加入 20 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 1000 $\mu\text{g/mL}$ 貯存標準液。

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

秤取約含鄰苯二甲酸二[2-乙基己基]酯 $200 \pm 20 \text{ mg}$ (記錄至 0.1 mg) 之已知純度分析級內標準品，置於 100 mL 定量瓶中，加入 45 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 2000 $\mu\text{g/mL}$ 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 1000 $\mu\text{g/mL}$ 賜派芬貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，各加入 1.0 mL 之 2000 $\mu\text{g/mL}$ 貯存內標準液，以丙酮稀釋定容至刻度，使成含 200 $\mu\text{g/mL}$ 內標準品之 100、200、300、400、500 $\mu\text{g/mL}$ 之賜派芬操作標準液 (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、尖峰面積比為 y 軸，經迴歸分析求得標準檢量線： $y = a + bx$ ，a、b 為常數。

2.7 檢液之配製：

將檢體充分混合後，分別秤取 3 重複約含賜派芬 $100 \pm 10 \text{ mg}$ (記錄至 0.1 mg) 之樣品，置於 50 mL 定量瓶中，加入 45 mL 丙酮，以超音波振盪 30 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 1.5 mL 置於 10 mL 定量瓶中，加入 1.0 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 $\mu\text{g/mL}$ 賜派芬及 200 $\mu\text{g/mL}$ 內標準品)，並以 0.22 μm 親水性聚丙烯過濾膜過濾之，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：260°C。

層析管柱：250°C。

檢出器：300°C。

2.8.1.2 氣體流速：

攜帶氣體 (氮氣)：1.0 mL/min。

分流比：1/25。

氬氣：40 mL/min。

補充氣體 (氮氣)：50 mL/min。

空氣：450 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，由標準檢量線計算檢液濃度： $x = \frac{y - a}{b}$ ，

式中 x 為檢液中賜派芬濃度，

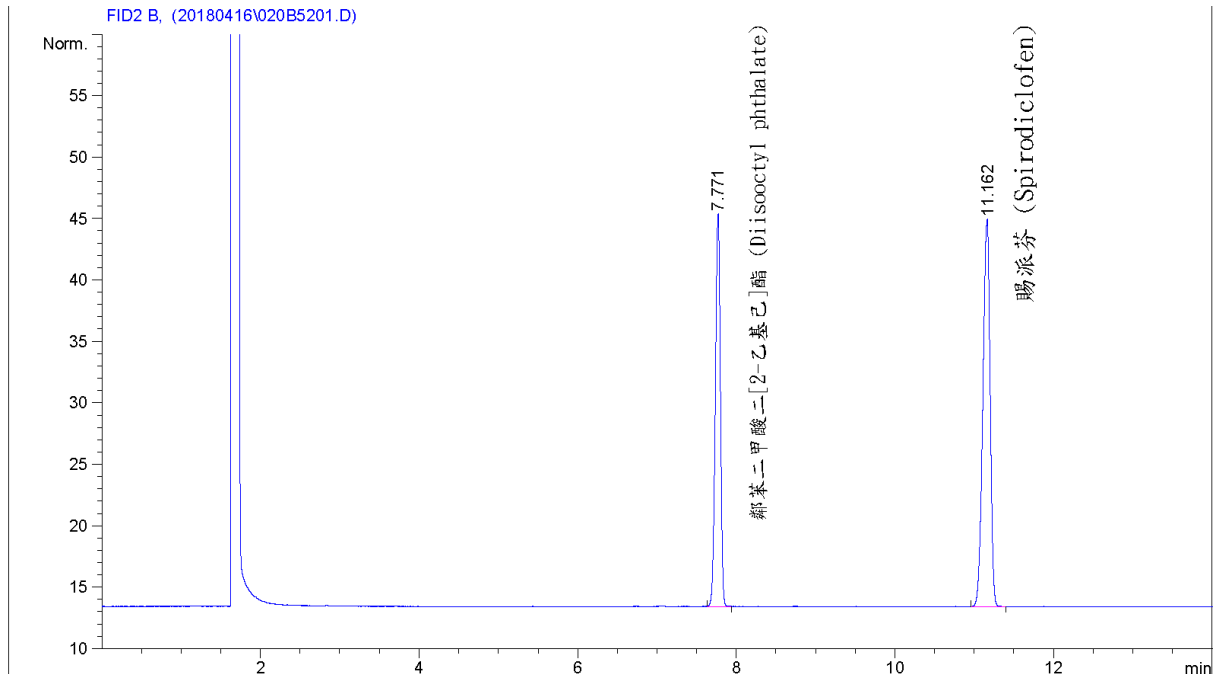
y 為檢液之尖峰面積比 ($= \frac{\text{檢液中賜派芬尖峰面積}}{\text{檢液中內標準品尖峰面積}}$)，

並依下式計算其含量：

有效成分 (% , w/w)

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

2.9 圖譜：



五、參考文獻：

- 1.Determination of BAJ 2740 in formulations. Assay-GLC-internal standard. 2001-0044401-97E. Bayer AG. 7pp.
- 2.BCPC Online Pesticide Manual.
http://pmonline.azurewebsites.net/_Main/Pesticide.aspx (擷取日期：2018/08/07)

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，其秤取量應大於 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 2 次注入所得之感應因子比值，皆應介於 99~101% 之間。(感應因子 = 尖峰面積比 / 濃度比)
- 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：
 - 5.1 操作標準液 (STD A-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 99~101% 之間，若超出範圍，則應重新注入分析。
 - 5.2 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 (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。

- 9.內標準液面積查核：所有添加內標準液之注入分析(除貯存內標準液外)，其內標準液面積與系統平衡測試第一重複注入內標準液面積之比值應介於 98~102%之間。
- 10.滯留時間管制：注入之操作標準液、查核標準液及檢液，其標準品及內標準品尖峰滯留時間分別與進行系統平衡測試注入 1 之標準品及內標準品尖峰滯留時間相較，其比值應介於 98~102% 之間。
- 11.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 ($RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$ ， $RSD_r = RSD_R \times 0.67$)，30% 有效成分含量之樣品可接受 RSD_r 值，計算如下：
C = 0.300
 $RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.300)} = 2.40$
 $RSD_r = 2.40 \times 0.67 = 1.61$
- 12.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。
- 13.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。