

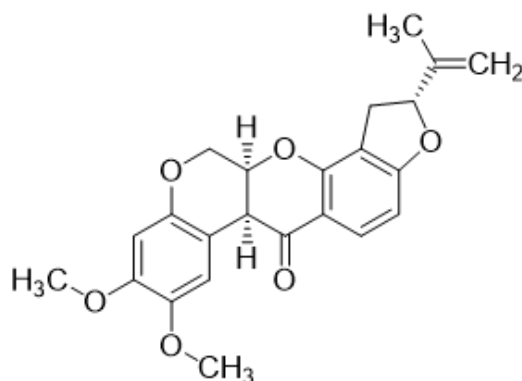
魚藤精 (Rotenone) 農藥有效成分檢驗方法草案

一、農藥結構及物理化學性質：

普通名稱：魚藤精(CIPAC No.38)

化學名稱：(2R,6aS,12aS)-1,2,6,6a,12,12a-hexahydro-2-isopropenyl-8,9-dimethoxychromeno[3,4-b]furo[2,3-h]chromen-6-one (IUPAC).
(2R,6aS,12aS)-1,2,12,12a-tetrahydro-8,9-dimethoxy-2-(1-methylethenyl)[1]benzopyrano[3,4-b]furo[2,3-h][1]benzopyran-6(6aH)-one (CA; 83-79-4).

化學結構：



分子式： $C_{23}H_{22}O_6$

分子量：394.4

理化性質：

外觀：斜方晶體。

熔點： 163°C ， 181°C (dimorphic)。

蒸氣壓： $< 1 \text{ mPa}$ (20°C)。

密度： 0.67 (g/mL) 。

溶解度：水 0.142 mg/L ($20\text{-}25^{\circ}\text{C}$)。易溶解於丙酮、二硫化碳、乙酸乙酯及氯仿，輕微溶解在醇類、四氯化碳、乙醚、石油醚中($20\text{-}25^{\circ}\text{C}$)。

安定性：水解半衰期 12.6 天 (pH 5)，3.2 天 (pH 7)，2.0 天 (pH 9)。

二、劑型：乳劑 (EC)。

三、作用：殺蟲劑。

四、分析方法：

1.適用範圍：本方法適用於魚藤精乳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， $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ (ID \times L)，Agilent XDB-C8， $5 \mu\text{m}$ ，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。

2.2 試藥：

2.2.1 標準品：魚藤精，純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.2 甲醇 (Methanol) 為 HPLC 級溶劑。

2.2.3 1,4-二氧陸圓 (1,4-Dioxane) 為分析級試藥。

2.2.4 去離子水 ($18.0 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上，經 $0.22 \mu\text{m}$ 濾膜過濾)。

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 0.22 μm 親水性聚丙烯 (Hydrophilic polypropylene) 過濾膜。

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

秤取約含魚藤精 $25 \pm 5 \text{ mg}$ (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 1,4-二氧陸園，以超音波振盪至完全溶解後 (約 5 分鐘)，回至室溫，以 1,4-二氧陸園定容至刻度，為 1000 $\mu\text{g/mL}$ 貯存標準液。

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

取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 之 1000 $\mu\text{g/mL}$ 魚藤精貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以 1,4-二氧陸園稀釋定容至刻度，使成含 50、100、150、200、250 $\mu\text{g/mL}$ 之魚藤精操作標準液 (Working standard solution)，各操作標準液以 0.22 μm 親水性聚丙烯過濾膜過濾後，分別取 10 μL 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，分別秤取 3 重複約含魚藤精 $7.5 \pm 0.8 \text{ mg}$ (記錄至 0.1 mg) 之樣品，置於 50 mL 定量瓶中，加入 40 mL 1,4-二氧陸園，以超音波振盪 10 分鐘，回至室溫，以 1,4-二氧陸園定容至刻度 (最後濃度約含 150 $\mu\text{g/mL}$ 魚藤精)，混合均勻，並以 0.22 μm 親水性聚丙烯過濾膜過濾之，做為檢液。

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：280 nm。

2.7.1.2 動相：甲醇 + 去離子水 (68 + 32, v/v)。

2.7.1.3 流速：1.2 mL/min。

2.7.1.4 注入量：10 μL 。

2.7.1.5 分析溫度：40°C。

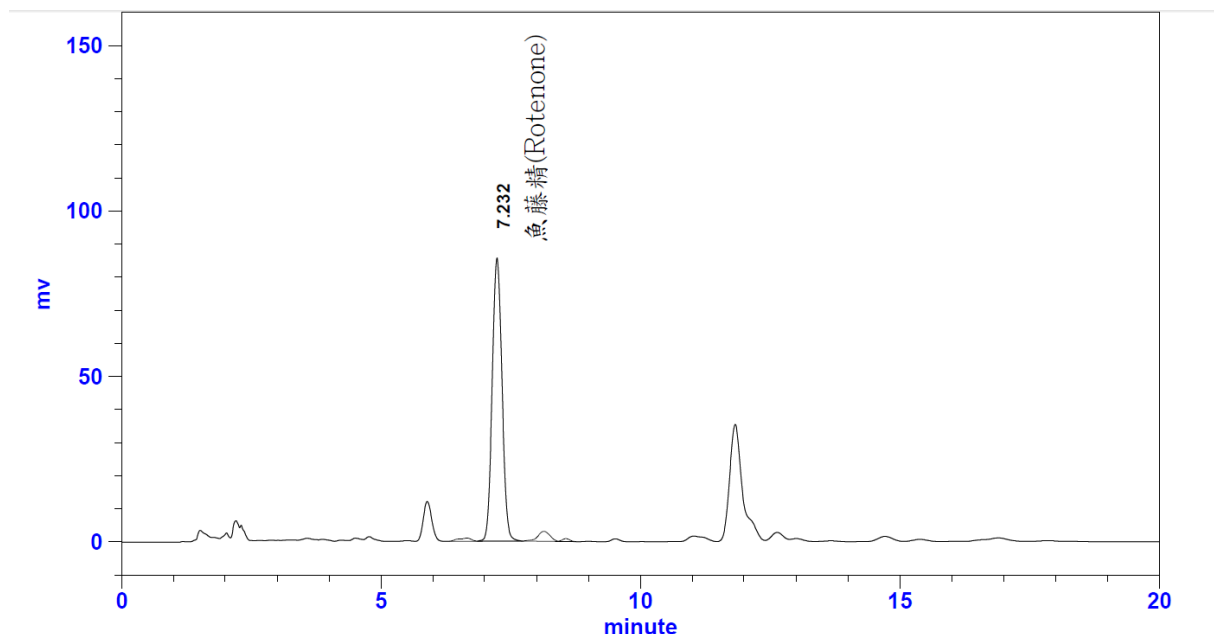
2.7.2 取操作標準液及檢液各 10 μL ，分別注入高效液相層析儀，就操作標準液與檢液所得尖峰之滯留時間比較鑑別之，由標準檢量線計算檢液濃度： $x = \frac{y - a}{b}$ ，式中 x 為檢液中魚藤精濃度，y 為檢液中魚藤精尖峰面積，並依下

式計算其含量：

有效成分 (%，w/w)

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

2.8 圖譜：



五、參考文獻：

1. Henriët, J., and Martijn, A., and Povlsen, H. H. Compiled 1985. "CIPAC Handbook 1C, Analysis of Technical and Formulated Pesticide", Rotenone/38. p.2217-2219. Heffers Printers Ltd., Cambridge, England.
2. BCPC Online Pesticide Manual. <http://pmonline.azurewebsites.net/Main/Pesticide.aspx> (擷取日期：2021/03/17)
3. Bio-Pesticides DataBase. <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/bpdb/Reports/587.htm> (擷取日期：2022/02/16)

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 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 RSD_r 值。例如：依 Horwitz 方程式 ($RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$), $RSD_r = RSD_R \times 0.67$), 3.5% 有效成分含量之樣品可接受 RSD_r 值，計算如下：

$$C = 0.035$$

$$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.035)} = 3.31$$

$$RSD_r = 3.31 \times 0.67 = 2.22$$

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。