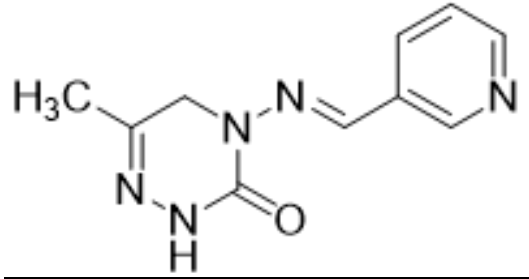
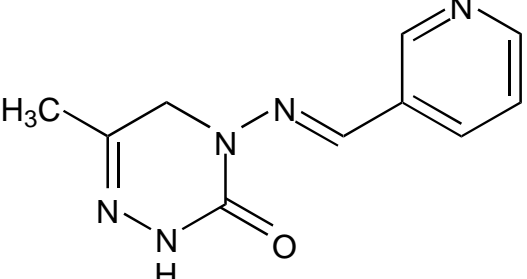
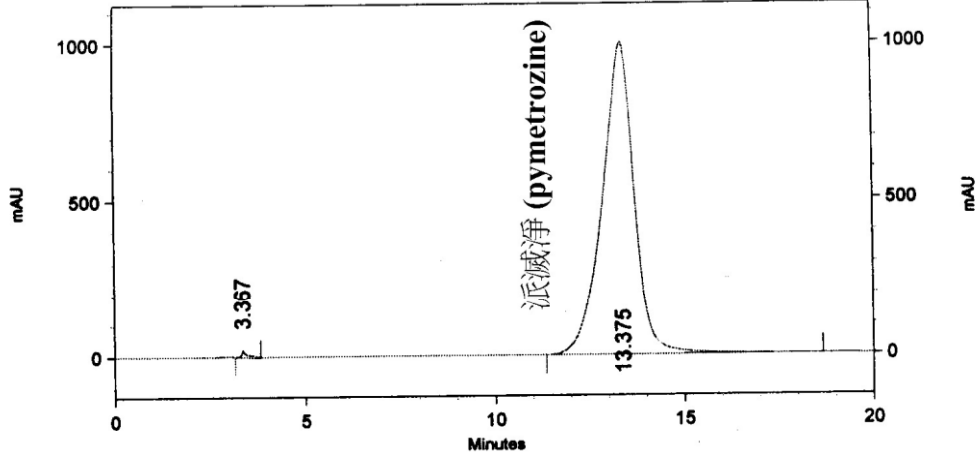
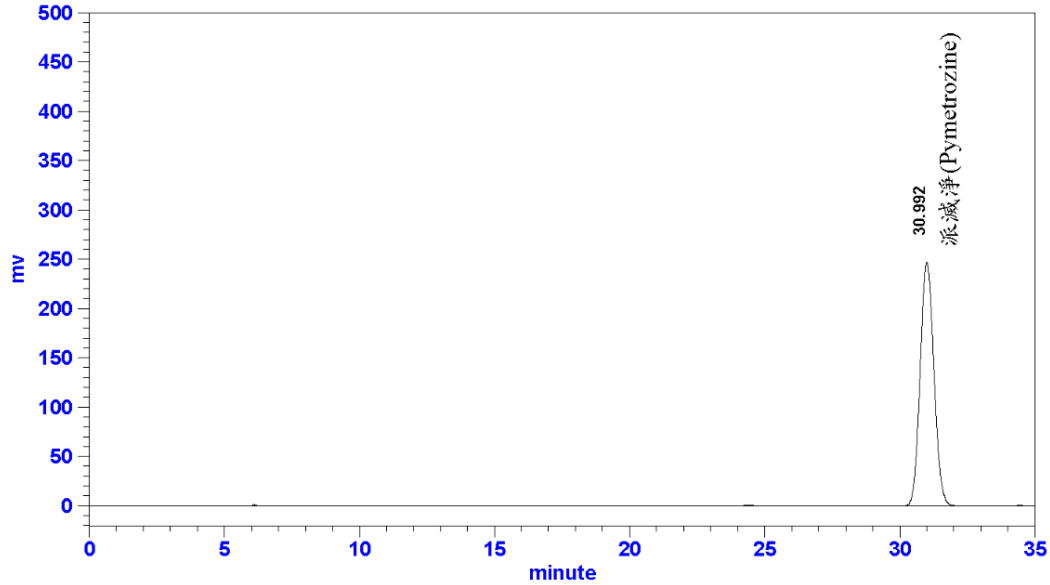


派滅淨(Pymetrozine)農藥有效成分檢驗方法修正草案對照表

修正規定	現行規定	說明
<p>一、農藥結構及物理化學性質：</p> <p>普通名稱：派滅淨 (CIPAC No. 593)</p> <p>化學名稱：(E)-4,5-dihydro-6-methyl-4-(3-pyridylmethyleamino)-1,2,4-triazin-3(2H)-one (IUPAC). (E)-4,5-dihydro-6-methyl-4-[(3-pyridinylmethylene)amino]-1,2,4-triazin-3(2H)-one (CA；123312-89-0).</p> <p>化學結構：</p> <div></div> <p>分子式：C₁₀H₁₁N₅O</p> <p>分子量：217.2</p> <p>理化性質：</p> <p>外觀：無色結晶<u>固</u>體。</p> <p>熔點：217℃。</p> <p>蒸氣壓：< 0.0042 mPa (25℃) 。</p> <p><u>比重：1.36 (20 - 25℃)。</u></p> <p><u>溶解度：水 270.0 mg/L(pH 7.0，20-25℃)、丙酮 940 g/L、二氯甲烷 1200 g/L、乙醇 2400 g/L、乙酸乙酯 260 g/L、正己烷 <1 g/L、正辛醇 450 g/L、甲苯 34 g/L (均為 20-25℃)。</u></p> <p><u>安定性：水解半衰期：5-12 天 (pH 5)、616-800天 (pH 7)、510-1212 天 (pH 9) (均為25℃)。水中光分解半衰期小於1天。</u></p> <p>二、劑型：可溼性粉劑 (WP)、<u>水分散性粒劑 (WG)。</u></p> <p>三、作用：殺蟲劑。</p> <p>四、分析方法：</p> <p>1. 適用範圍：本方法適用於派滅淨可溼性粉劑<u>及水分散性粒劑</u>中有效成分之定性及定量分析。</p> <p>2. 檢驗方法：高效液相層析法(High performance liquid chromatography，簡稱HPLC)。</p> <p>2.1裝置：</p> <p>2.1.1 高效液相層析儀：</p> <p>2.1.1.1 檢出器：紫外光檢出器 (Ultraviolet detector，簡稱 UV)。</p> <p>2.1.1.2 層析管柱：逆相層析管柱， Inertsil <u>ODS-4 GL Sciences 4.6 × 250mm 5μm</u>，或相當等級。</p> <p>2.1.2 超音波振盪裝置 (頻率 40-50 KHz)，振盪器。</p> <p>2.2 試藥：</p> <p>2.2.1 標準品：派滅淨 (<u>Pymetrozine</u>)，純度經標定之分析級對照用標準品。</p> <p>2.2.2 磷酸二氫鉀 (Potassium dihydrogen phosphate) <u>為試藥級。</u></p> <p><u>2.2.3 磷酸氫二鈉</u> (Sodium hydrogen phosphate) 為試藥級。</p>	<p>一、農藥結構及物理化學性質：</p> <p>普通名稱：派滅淨 (CIPAC No. 593)</p> <p>化學名稱：(E)-4,5-dihydro-6-methyl-4-(3-pyridylmethyleamino)-1,2,4-triazin-3(2H)-one (IUPAC). (E)-4,5-dihydro-6-methyl-4-[(3-pyridinylmethylene)amino]-1,2,4-triazin-3(2H)-one (CA).</p> <p>化學結構：</p> <div></div> <p>分子式：C₁₀H₁₁N₅O</p> <p>分子量：217.2</p> <p>理化性質：</p> <p>外觀：無色結晶體。</p> <p>熔點：217 ℃。</p> <p>蒸氣壓：< 4 ×10⁻³ mPa (25 ℃)。</p> <p>溶解度：水 0.29 g/L (25 ℃)。乙醇 2.25、己烷 <0.001 (g/L， 20 ℃)。</p> <p><u>安定性：空氣中安定，水中半衰期 4.3 小時 (pH 1)，25 天 (pH 5)。</u></p> <p>二、劑型：可溼性粉劑 (WP)。</p> <p>三、作用：殺蟲劑。</p> <p>四、分析方法：</p> <p>1. 適用範圍：本方法適用於派滅淨可溼性粉劑中有效成分之定性及定量分析。</p> <p>2. 檢驗方法：高效液相層析法 (High performance liquid chromatography，簡稱 HPLC) 。</p> <p>2.1 裝置：</p> <p>2.1.1 高效液相層析儀：</p> <p>2.1.1.1 檢出器：紫外光檢出器 (Ultraviolet detector，簡稱 UV)。</p> <p>2.1.1.2 層析管柱：逆相層析管柱，<u>3.2 mm × 250 mm (ID × L) ，Inertsil 5 μm ODS-80A</u>，或相當等級。</p> <p>2.1.2 超音波振盪裝置 (頻率 40-50 KHz)，振盪器。</p> <p>2.2 試藥：</p> <p>2.2.1 標準品：派滅淨，純度經標定之分析級對照用標準品。</p> <p>2.2.2 磷酸二氫鉀(Potassium dihydrogen phosphate)、<u>磷酸氫鈉</u>(Sodium hydrogen phosphate) 為試藥級。</p> <p>2.2.3 甲醇 (Methanol) <u>為</u> HPLC 級溶劑。</p> <p>2.2.4 氰甲烷 (Acetonitrile) <u>為</u> HPLC 級溶劑。</p> <p>2.2.5 去離子水 (18.0 MΩ-cm，經 0.2 μm 濾膜過濾) 。</p> <p>2.3 器具及材料：</p> <p>2.3.1 定量瓶 <u>5 mL</u>、10 mL、100 mL。</p> <p>2.3.2 刻度吸管。</p>	<p>現行檢驗方法僅適用於可濕性粉劑，因應市場上新增水分散性粒劑劑型並廣泛使用，爰將水分散性粒劑劑型納入，同時依據國際具公信之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>

<p>2.2.4 甲醇 (Methanol) HPLC級溶劑。</p> <p>2.2.5 氟甲烷 (Acetonitrile) HPLC級溶劑。</p> <p>2.2.6 去離子水 (18.0 MΩ·cm以上，經 0.22 μm濾膜過濾)。</p> <p>2.2.7 pH 7.0 磷酸鹽緩衝液 (0.04 M 磷酸氫二鈉 + 0.028 M 磷酸二氫鉀)： <u>秤取7.228 g 之磷酸氫二鈉及3.869 g 之磷酸二氫鉀，以900 mL 去離子水洗入 1000 mL 定量瓶中，再以磷酸調整pH至7.0，定容至刻度。</u></p> <p>2.2.8 磷酸 (phosphoric acid)為分析級試藥，85%。</p> <p>2.3 器具及材料：</p> <p>2.3.1 定量瓶 10 mL、<u>50 mL</u>、100 mL。</p> <p>2.3.2 刻度吸管。</p> <p>2.3.3 <u>0.22 μm親水性聚丙烯(Hydrophilic polypropylene)</u>過濾膜。</p> <p>2.4 貯存標準液 (Standard stock solution) 配製： <u>秤取約含派滅淨 25 ± 5 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 甲醇，以超音波振盪至完全溶解後 (約5 分鐘)，回至室溫，以甲醇定容至刻度，為500 μg/mL 貯存標準液。</u></p> <p>2.5 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作： <u>取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 之500 μg/mL 派滅淨貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以甲醇定容至刻度，使成含50、100、150、200、250 μg/mL 之派滅淨操作標準液 (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。</u></p> <p>2.6 檢液之配製： <u>將檢體充分混合後，分別秤取3重複約含派滅淨 150 ± 15 mg (記錄至 0.1 mg) 之樣品，置於100 mL 定量瓶中，加入90 mL 甲醇，以超音波振盪 10 分鐘，回至室溫，以甲醇定容至刻度，混合均勻，再取此溶液 1 mL 置於10 mL 定量瓶中，以甲醇定容至刻度 (最後濃度約含150 μg/mL 派滅淨)，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。</u></p> <p>2.7 鑑別試驗及含量測定：</p> <p>2.7.1 儀器操作條件：</p> <p>2.7.1.1 波長：296 nm。</p> <p>2.7.1.2 動相：pH 7.0 磷酸鹽緩衝液 (0.04 M <u>磷酸氫二鈉</u> + 0.028 M <u>磷酸二氫鉀</u>) + 氟甲烷 (9+1，v/v)。</p> <p>2.7.1.3 流速：0.5 mL/min。</p> <p>2.7.1.4 注入量：<u>10 μL</u>。</p> <p>2.7.1.5 分析溫度：<u>40℃</u>。</p> <p>2.7.2 取操作標準液及檢液各 <u>10 μL</u>，分別注入<u>高效液相層析儀</u>，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 為檢液中派滅淨濃度，y 為檢液中派滅淨尖峰面積，並依下式計算其含量： 有效成分 (%，w/w) $= \text{檢液濃度 (}\mu\text{g/mL)} \times \text{稀釋體積 (mL)} \times \frac{1\text{g}}{10^6 \mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重 (g)}} \times 100 (\%)$</p>	<p>2.3.3 0.2 μm 耐龍 (Nylon) 過濾膜。</p> <p>2.4 貯存標準液 (Standard stock solution) 配製： <u>稱取約含派滅淨 25±5 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 甲醇，以超音波振盪至完全溶解後 (約 5 分鐘)，回至室溫，以甲醇定容至刻度，為 500 μg/mL 貯存標準液。</u></p> <p>2.5 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作： <u>取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 之 500 μg/mL 派滅淨貯存標準液，分別置於 5 mL 定量瓶中，以甲醇稀釋定容至刻度，使成含 50、100、150、200、250 μg/mL 之派滅淨操作標準液 (Working standard solution)，各操作標準液以 0.2 μm 耐龍過濾膜過濾後，分別取 20 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。</u></p> <p>2.6 檢液之配製： <u>將檢體充分混合後，分別稱取三重覆約含派滅淨 25±5 mg (記錄至 0.1 mg) 之樣品，置於 100 mL 定量瓶中，加入 90 mL 甲醇，以超音波振盪 5 分鐘，回至室溫，以甲醇定容至刻度，混合均勻，再取此<u>甲醇</u>溶液 6.0 mL 置於 10 mL 定量瓶，以甲醇定容至刻度 (最後濃度約含 150 μg/mL 派滅淨)，並以 0.2 μm 耐龍過濾膜過濾之，作為檢液。</u></p> <p>2.7 鑑別試驗及含量測定：</p> <p>2.7.1 儀器操作條件：</p> <p>2.7.1.1 波長：296 nm。</p> <p>2.7.1.2 動相：pH 7.0 磷酸鹽緩衝液 (0.04M Na₂HPO₄, 0.028M KH₂PO₄) + 氟甲烷 (9 + 1，v/v)。</p> <p>2.7.1.3 流速：0.5 mL/min。</p> <p>2.7.1.4 注入量：20 μL。</p> <p>2.7.1.5 分析溫度：室溫。</p> <p>2.7.2 取操作標準液及檢液各 20 μL，分別注入液相層析儀，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 為檢液中派滅淨濃度，y 為檢液中派滅淨尖峰面積，並依下式計算其含量： 有效成分 (% 克/克) $= \text{檢液濃度 (}\mu\text{g/mL)} \times \text{稀釋體積 (mL)} \times \frac{1\text{g}}{10^6 \mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重 (g)}} \times 100 (\%)$</p> <p>2.8 圖譜：</p> 
---	--

2.8 圖譜：



五、參考文獻：

- 1. 派滅淨 (Pymetrozine) 農藥有效成分檢驗方法。行政院農業委員會 90 年 11 月 13 日農糧字第 900021269 號公告。
- 2. BCPC Online Pesticide Manual.
http://pmonline.azurewebsites.net/_Main/Pesticide.aspx (擷取日期：2020/06/23)

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 (STDB-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 (STDB-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.檢量線之線性決定係數平方值 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 ($RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$), $RSD_r = RSD_R \times 0.67$)，50% 有效成分含量之樣品可接受 RSD_r 值，計算如下：

$$C = 0.5$$
$$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.5)} = 2.22$$

五、參考文獻：

- 1. Tomlin, C. D. S., Ed. 1997. “The Pesticide Manual”, 11th ed., BCPC and RSC, UK.

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.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。
- 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 75% 之有效成分含量， $\%RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$ ， $C = 0.75$ ， $RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$ = 2.09 是實驗室間之 CV 值。而重複性可接受之 $RSD_r = RSD_R \times 0.67 = 1.40$ 。

<div>RSDr = $2.22 \times 0.67 = 1.49$</div> <div>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。</div> <div>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。</div>		
--	--	--