

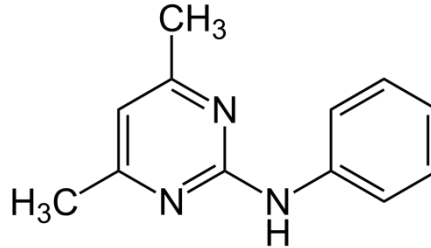
派美尼 (Pyrimethanil) 農藥有效成分檢驗方法

一、農藥結構及物理化學性質：

普通名稱：派美尼 (CIPAC No.714)

化學名稱：*N*-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aniline (IUPAC). 4,6-dimethyl-*N*-phenyl-2-pyrimidinamine (CA; 53112-28-0).

化學結構：



分子式： $C_{12}H_{13}N_3$

分子量：199.3

理化性質：

外觀：無色結晶體。

熔點：96.3 °C。

蒸氣壓：2.2 mPa (25 °C)

比重：1.15 (20-25 °C)

溶解度：水 121.0 mg/L (pH 6.1, 20-25 °C)。丙酮 389 g/L、乙酸乙酯 617 g/L、
甲醇 176 g/L、二氯甲烷 1000 g/L、正己烷 23.7 g/L、甲苯 412 g/L (均
為 20-25 °C)。

安定性：在 22°C 下，pH 值 5-9 之水溶液中安定。水中光照下安定。54°C 下可
安定 14 天。

二、劑型：水懸劑(SC)。

三、作用：殺菌劑。

四、分析方法：

1. 適用範圍：本方法適用於派美尼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)，HyperClone BDS
C18 130A，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：派美尼，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 醋酸銨 (Ammonium acetate) 為分析級試藥。

2.2.4 去離子水 (18.0 MΩ. cm 以上，經 0.22 μm 濾膜過濾)。

2.2.5 稀釋溶劑：氰甲烷 + 水 (75 + 25, v/v)

2.3 器具及材料：

2.3.1 定量瓶 10 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：

秤取約含派美尼 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 氟甲烷，以超音波振盪至完全溶解後 (約 5 分鐘)，回至室溫，以氟甲烷定容至刻度，為 500 $\mu\text{g/mL}$ 貯存標準液。

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

取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 之 500 $\mu\text{g/mL}$ 派美尼貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以稀釋溶劑稀釋定容至刻度，使成含 25、50、75、100、125 $\mu\text{g/mL}$ 之派美尼操作標準液 (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，分別秤取三重複約含派美尼 7.5 ± 0.75 mg (記錄至 0.1 mg) 之樣品，置於 100 mL 定量瓶中，加入 10 mL 去離子水，混合均勻後，再加入 80 mL 氟甲烷，以超音波振盪 10 分鐘，回至室溫，以稀釋溶劑定容至刻度 (最後濃度約含 75 $\mu\text{g/mL}$ 派美尼)，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：254 nm。

2.7.1.2 動相：氟甲烷+ 0.8% 醋酸銨水溶液 (75 + 25，v/v)。

2.7.1.3 流速：1.0 mL/min。

2.7.1.4 注入量：10 μL 。

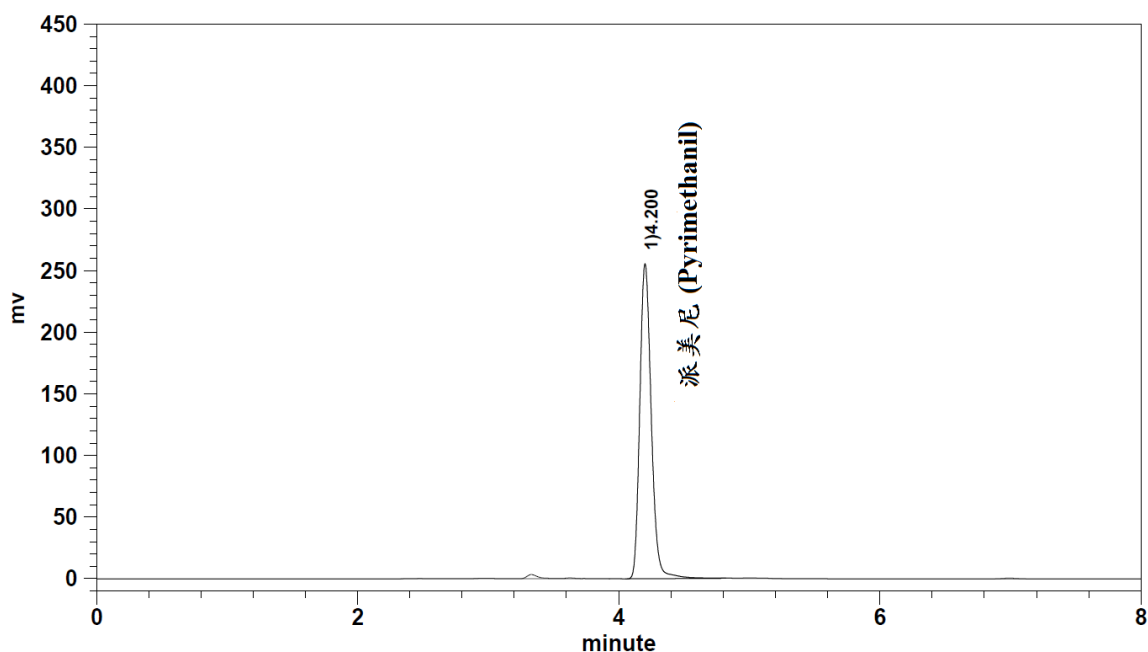
2.7.1.5 分析溫度：40 $^{\circ}\text{C}$ 。

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 為檢液中派美尼濃度，y 為檢液中派美尼尖峰面積，並依下式計算其含量：

有效成分 (%)，w/w)

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

2.8 圖譜：



五、參考文獻：

1. Jeong-Heui Choi, A. M. Abd El-Aty, Young-Seok Park, Soon-Kil Cho, and Jae-Han Shim(2007) The Assessment of Carbendazim, Cyazofamid, Diethofencarb and Pyrimethanil Residue Levels in *P. ginseng* (C. A. Meyer) by HPLC. 369-372 pp.
2. K. Hähnchen. 1993. Determination of pyrimethanil in Scala or Mythos by HPLC, SCHERINGAG. p.1-5.
3. BCPC Online Pesticide Manual.
http://pmonline.azurewebsites.net/_Main/Pesticide.aspx (擷取日期：2017/04/21)
4. PPDB：Pesticide Properties Database.
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/573.htm> (擷取日期：2017/11/24)

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 RSD_r 值。例如：依 Horwitz 方程式 ($RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$), $RSD_r = RSD_R \times 0.67$), 37.4% 有效成分含量之樣品可接受 RSD_r 值，計算如下：

$$C = 0.374$$

$$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.374)} = 2.32$$

$$RSD_r = 2.32 \times 0.67 = 1.55$$

- 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。