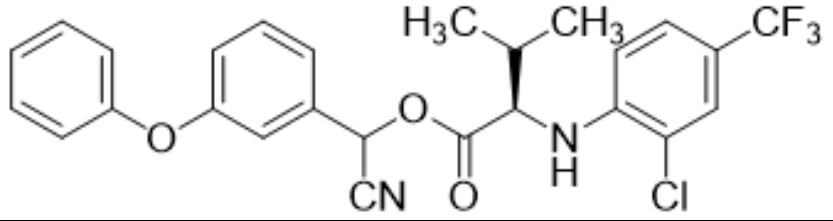
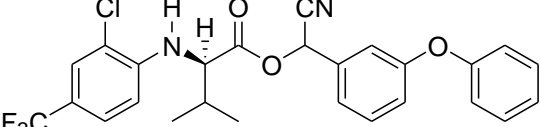
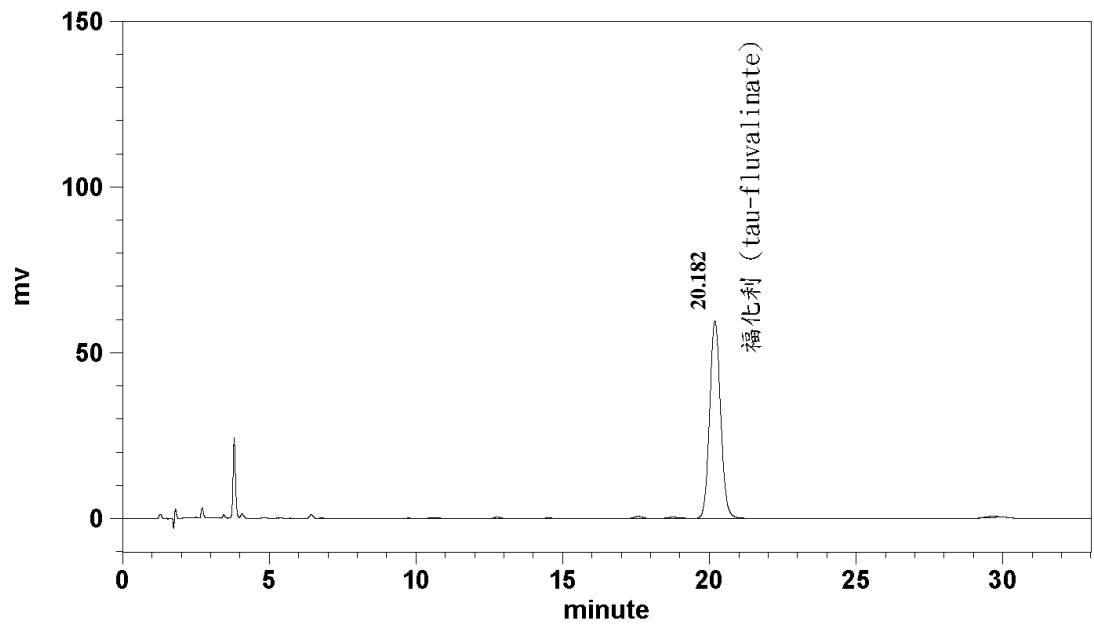


福化利（tau-Fluvalinate）農藥有效成分檢驗方法修正對照表

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：福化利 (CIPAC No. 432)</p> <p>化學名稱：(RS)-α-cyano-3-phenoxybenzyl N-(2-chloro-α,α,α-trifluoro-<i>p</i>-tolyl)-D-valinate (IUPAC). cyano(3-phenoxyphenyl)methyl N-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-D-valinate (CAS; 102851-06-9, 69409-94-5 fluvalinate (DL-isomers)).</p> <p>化學結構：</p> <div></div> <p>分子式：C₂₆H₂₂ClF₃N₂O₃</p> <p>分子量：502.9</p> <p>理化性質：</p> <p>組成：(R)-α-cyano-, 2-(R)- 和 (S)-α-cyano-, 2-(R)- 非鏡像異構物 1:1 混合物。</p> <p>外觀：黏稠黃褐色油。</p> <p>沸點：164°C /0.07 mmHg (原體)。</p> <p>蒸氣壓：9 x 10⁻⁸ mPa (20°C)</p> <p>比重：1.262 (20 - 25°C)</p> <p>溶解度：水 1.03 x 10⁻³ (mg/L, 20-25°C)。氯甲烷 >500 g/L、二氯甲烷 >500 g/L、二甲基甲醯胺 >500 g/L、乙酸乙酯 >500 g/L、異丙醇 >500 g/L、正辛醇 >500 g/L、甲苯>500 g/L、異辛烷 108 g/L (20-25°C)。</p> <p>安定性：原體於室溫下 2 年內可維持安定 (20 - 28 °C)。於光照下會分解；光分解半衰期於水緩衝溶液 pH 5 為 9.3 - 10.7 分鐘、於玻璃薄膜為約 1 天、於土壤表面為13 天。水解半衰期 (25 °C)，分別為 48 天 (pH 5)、38.5 天 (pH 7)、1.1 天 (pH 9)。</p> <p>二、劑型：水懸劑 (SC)、乳劑 (EC) 、<u>水基乳劑 (EW)</u>。</p> <p>三、作用：殺蟲劑，殺蟎劑。</p> <p>四、分析方法：</p> <p>1. 適用範圍：本方法適用於福化利水懸劑、<u>乳劑、水基乳劑</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>2.1.1.2 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，4.6 mm × 250 mm (ID × L)，<u>Cogent C18e Microsolv</u>，5μm，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>一、農藥結構及物理化學性質：</p> <p>普通名稱：福化利 (CIPAC No.432)</p> <p>化學名稱：(RS)-α-cyano-3-phenoxybenzyl N-(2-chloro-α,α,α-trifluoro-<i>p</i>-tolyl)-D-valinate (IUPAC). cyano(3-phenoxyphenyl)methyl N-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenyl]-D-valinate (CA; 102851-06-9, 69409-94-5 fluvalinate (DL-isomers)).</p> <p>化學結構：</p> <div></div> <p>分子式：C₂₆H₂₂ClF₃N₂O₃</p> <p>分子量：502.9</p> <p>理化性質：</p> <p>組成：(R)-α-cyano-, 2-(R)- 和 (S)-α-cyano-, 2-(R)- 非鏡像異構物 1:1 混合物。</p> <p>外觀：黏稠黃褐色油。</p> <p>沸點：164 °C / 0.07 mmHg (原體)。</p> <p>蒸氣壓：9 × 10⁻⁸ mPa (20 °C)。</p> <p>溶解度：水 1.03 ppb (pH 7, 20°C)。易溶於<u>甲苯、氯甲烷、異丙烷、二甲基甲醯胺、正辛醇，異辛烷</u> 108 g/L。</p> <p>安定性：室溫下 2 年安定 (<u>原體</u>) (20 - 28 °C)。日光下分解；半衰期 9.3 - 10.7 分鐘 (<u>水緩衝溶液 pH5</u>)、約 1 天 (<u>玻璃薄膜</u>)、13 天 (<u>土壤表面</u>)。水解 (25 °C)，9 ppb 水溶液中半衰期 48 天 (pH5)、38.5 天 (pH 7)、1.1 天 (pH 9)。</p> <p><u>閃火點：90 °C (原體，潘-馬氏閉杯)。</u></p> <p>二、劑型：水懸劑 (SC)、乳劑 (EC)。</p> <p>三、作用：殺蟲劑，殺蟎劑。</p> <p>四、分析方法：</p> <p>1. 適用範圍：本方法適用於福化利水懸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，4.6 mm × 250 mm (ID × L)，Thermo Hypersil-Keystone Hypurity C18，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：福化利，純度經標定之分析級對照用標準品。</p> <p>2.2.2 氯甲烷 (Acetonitrile) 為 HPLC 級溶劑。</p> <p>2.2.3 去離子水 (18.0 MΩ-cm，經 0.2 μm 濾膜過濾)。</p> <p>2.2.4 稀釋溶液：氯甲烷 + 2% 醋酸水溶液 (70 + 30，v/v)。</p> <p>2.3 器具及材料：</p>	<p>現行檢驗方法僅適用於水懸劑及乳劑，因應市場上新增水基乳劑劑型並廣泛使用，爰將水基乳劑劑型納入，同時依據國際具公信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>

<div>2.2.1 標準品：福化利 (tau-Fluvalinate)，純度經標定之分析級對照用標準品。</div> <div>2.2.2 氰甲烷 (Acetonitrile) HPLC級溶劑。</div> <div>2.2.3 醋酸(Acetic acid)為試藥級。</div> <div>2.2.4 去離子水 (18.0 MΩ.cm 以上，經 0.2 μm濾膜過濾)。</div> <div>2.2.5 稀釋溶劑：氰甲烷+2%醋酸水溶液 (70+30，v/v)。</div> <div>2.3 器具及材料：</div> <div>2.3.1 定量瓶 10 mL、<u>25 mL</u>、<u>100 mL</u>。</div> <div>2.3.2 刻度吸管。</div> <div>2.3.3 <u>0.22 μm</u>親水性聚丙烯(Hydrophilic polypropylene)過濾膜。</div> <div>2.4 貯存標準液 (Standard stock solution) 配製：</div> <div>秤取約含福化利 <u>25±5 mg</u> (記錄至 0.1 mg)之已知純度分析級對照用標準品，置於 <u>25 mL</u> 定量瓶中，加入 <u>20 mL</u> 氰甲烷，以超音波振盪至完全溶解後 (約 <u>5 分鐘</u>)，回至室溫，以氰甲烷定容至刻度，為 1000 μg/mL 貯存標準液。</div> <div>2.5 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作：</div> <div>取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 之 1000 μg/mL 福化利貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以稀釋溶劑定容至刻度，使成含 100、200、300、400、500 μg/mL 之福化利操作標準液 (Working standard solution)，各操作標準液以 <u>0.22 μm 親水性聚丙烯過濾膜</u>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。</div> <div>2.6 檢液之配製：</div> <div>將檢體充分混合後，分別秤取<u>3</u>重複約含福化利 <u>300±30 mg</u> (記錄至 0.1 mg)之樣品，置於 100 mL 定量瓶中，加入 90 mL 稀釋溶劑，以超音波振盪 <u>15 分鐘</u>，回至室溫，以稀釋溶劑定容至刻度，<u>混合均勻，再取此溶液 1 mL 置於 10 mL 定量瓶中，以稀釋溶劑定容至刻度</u> (最後濃度約含 300 μg/mL 福化利)，<u>混合均勻，並以 0.22 μm 親水性聚丙烯過濾膜</u>過濾之，做為檢液。</div> <div>2.7 鑑別試驗及含量測定：</div> <div>2.7.1 儀器操作條件：</div> <div>2.7.1.1 波長：230 nm。</div> <div>2.7.1.2 動相：氰甲烷+2%醋酸水溶液 (70+30，v/v)。</div> <div>2.7.1.3 流速：1.5 mL/min。</div> <div>2.7.1.4 注入量：10 μL。</div> <div>2.7.1.5 分析溫度：40℃。</div> <div>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：</div> <div>$x = \frac{y - a}{b}$<div>式中 x 為檢液中福化利濃度，y 為檢液中福化利尖峰面積，並依下式計算其含量：</div><div>有效成分 (%，w/w)</div><div>$= \text{檢液濃度 (}\mu\text{g/mL)} \times \text{稀釋體積 (mL)} \times \frac{1\text{g}}{10^6\text{ }\mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重 (g)}} \times 100 (\%)$</div></div>	<div>2.3.1 定量瓶 10 mL、50 mL。</div> <div>2.3.2 刻度吸管。</div> <div>2.3.3 0.2 μm 耐龍 (Nylon) 過濾膜。</div> <div>2.4 貯存標準液 (Standard stock solution) 配製：</div> <div>秤取約含福化利 50±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 氰甲烷，以超音波振盪至完全溶解後，回至室溫，以氰甲烷定容至刻度，為 1000 μg/mL 貯存標準液。</div> <div>2.5 標準檢量線 (Standard calibration curve) 製作：</div> <div>取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 之 1000 μg/mL 福化利貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以稀釋溶液稀釋定容至刻度，使成含 100、200、300、400、500 μg/mL 之福化利操作標準液 (Working standard solution)，各操作標準液以 0.2 μm耐龍過濾膜過濾後，分別取 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。</div> <div>2.6 檢液之配製：</div> <div>將檢體充分混合後，秤取三重複約含福化利 30±5 mg (記錄至 0.1 mg) 之樣品，置於 100 mL 定量瓶中，加入 90 mL稀釋溶液，以超音波振盪 5 分鐘後，回至室溫，以稀釋溶液定容至刻度 (最後濃度約含 300 μg/mL 福化利)，並以 0.2 μm耐龍過濾膜過濾之，作為檢液。</div> <div>2.7 鑑別試驗及含量測定：</div> <div>2.7.1 儀器操作條件：</div> <div>2.7.1.1 波長：230 nm。</div> <div>2.7.1.2 動相：氰甲烷 + 2% 醋酸水溶液 (70 + 30，v/v)。</div> <div>2.7.1.3 流速：1.5 mL/min。</div> <div>2.7.1.4 注入量：10 μL。</div> <div>2.7.1.5 分析溫度：室溫。</div> <div>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：$x = \frac{y - a}{b}$，</div> <div>式中 x 為檢液中福化利濃度，y 為檢液中福化利尖峰面積，並依下式計算其含量：</div> <div>有效成分 (% w/w)</div> <div>$= \text{檢液濃度 (}\mu\text{g/mL)} \times \text{稀釋體積 (mL)} \times \frac{1\text{g}}{10^6\text{ }\mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重 (g)}} \times 100 (\%)$</div> <div>2.8 圖譜：</div>
---	---

2.8 圖譜：



五、參考文獻：

1. 福化利 (tau-Fluvalinate)農藥有效成分檢驗方法。農業部動植物防疫檢疫署改制前行政院農業委員會動植物防疫檢疫局 95 年 5 月 2 日防檢三字第 0951484324 號公告。

2. BCPC Online Pesticide Manual.

<http://pmonline.azurewebsites.net/Main/Pesticide.aspx> (擷取日期：2020/02/25)

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，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 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。

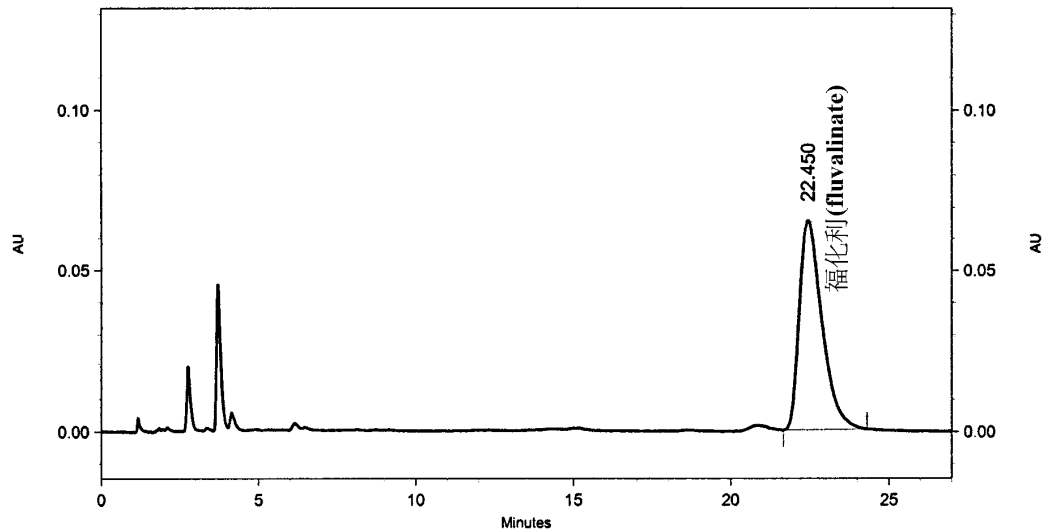
6.貯存標準液與標準檢量線於每次同批檢驗時，新鮮配製，且不可使用超過 3 日。

7.檢量線之線性決定係數 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



五、參考文獻：

1.Tomlin, C. D. S., Ed.2003. “The Pesticide Manual”, 13th 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.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標準品尖峰滯留時間之比值及尖峰面積之比值，皆應介於 98～102% 之間。

4.標準液查核：注入查核標準液 (STD B-3)，其與前一次注入之操作標準液所得之標準品尖峰滯留時間之比值，應介於 98～102% 之間，其二者尖峰面積經標準品純度

與用量校正之比值 ($\frac{A_A}{A_B} \times \frac{S_B \times P_B}{S_A \times P_A}$ ，式中 A 為尖峰面積， S 為標準品秤取量， P 為

標準品純度)，亦應介於 98～102% 之間。

5.檢量線之線性相關係數 r^2 需達 0.999 或以上。

6.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。

7.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與標準液查核時所得之滯留時間平均值相較，其比值應介於 98～102% 之間。

8.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 ($RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$ ， $RSD_r = RSD_R \times 0.67$)，22.3% 有效成分含量之樣品可接受 RSD_r 值，計算如下：

$$C = 0.223$$

$$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.223)} = 2.51$$

$$RSD_r = 2.51 \times 0.67 = 1.68$$

9.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。

<p>RSDr 值。例如：依 Horwitz 方程式 ($RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$，$RSDr = RSD_R \times 0.67$)，<u>24%</u> 有效成分含量之樣品可接受 RSDr 值，計算如下：</p> <p>$C = \underline{0.24}$ $RSD_R = 2^{(1-0.5\log \underline{0.24})} = \underline{2.48}$ $RSDr = \underline{2.48} \times 0.67 = \underline{1.66}$</p> <p><u>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。</u></p> <p><u>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。</u></p>		
--	--	--