

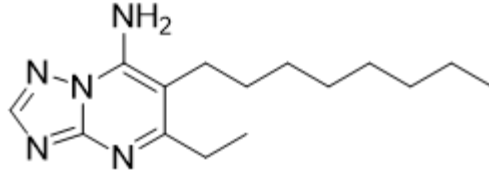
## 達滅脫定(Ametoctradin+Dimethomorph) 農藥有效成分檢驗方法

### 一、農藥結構及物理化學性質：達滅脫定為滅脫定及達滅芬之混合藥劑

普通名稱：滅脫定(CIPAC No. 818)

化學名稱：5-ethyl-6-octyl[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidin-7-amine (IUPAC). 5-ethyl-6-octyl[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidin-7-amine (CA;865318-97-4).

化學結構：



分子式： $C_{15}H_{25}N_5$

分子量：275.4

理化性質：

外觀：白色結晶固體。

熔點：197.7-198.7°C。

沸點：234°C分解。

比重：1.12 (20-25°C)。

蒸氣壓： $2.1 \times 10^{-7}$  mPa(20 °C)。

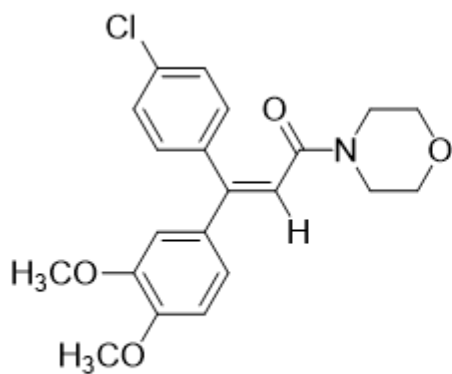
溶解度：水 0.15 mg/L (20-25 °C)。丙酮 1.9、乙腈 0.5、二氯甲烷 3.0、二甲基亞砜 10.7、乙酸乙酯 0.8、正庚烷 <0.01、甲醇 7.2、甲苯 0.1(均為 g/L，20-25 °C)。

安定性：黑暗中於 50°C及 pH4-9 的無菌水性緩衝溶液可穩定 7 天以上不易水解。光分解半衰期為 38.4 天(無菌水，pH 7)

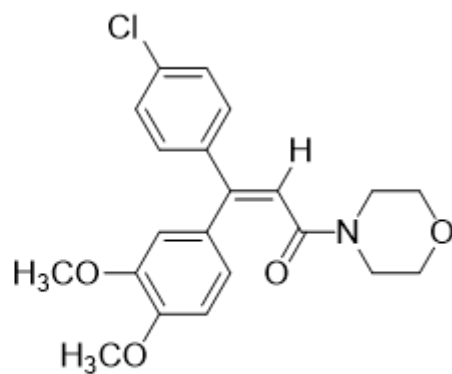
普通名稱：達滅芬 (CIPAC No.483)

化學名稱：(*EZ*)-4-[3-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acryloyl]morpholine (IUPAC). 3-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-(4-morpholinyl)-2-propen-1-one (CA;110488-70-5).

化學結構：



(*E*)- isomer



(*Z*)- isomer

分子式： $C_{21}H_{22}ClNO_4$

分子量：387.9

理化性質：

外觀：無色到灰白色粉末晶體。

熔點：125.2-149.2 °C。

蒸氣壓：E 型：0.00097 mPa (25 °C)、Z 型：0.001 mPa (25 °C)。

溶解度：水 41.8 (pH9)、49.2 (pH7)、81.1 (pH4) (均為 mg/L, 20-25 °C)。丙酮 100、二氯甲烷 461、乙酸乙酯 48.3、正己烷 0.11、甲醇 39、甲苯 49.5；E 型：丙酮 84.1、二氯甲烷 296、乙酸乙酯 39.9、正己烷 0.076、甲醇 31.5、甲苯 39.0；Z 型：丙酮 16.3、二氯甲烷 165、乙酸乙酯 8.4、正己烷 0.036、甲醇 8.5、甲苯 10.5(均為 g/L, 20-25 °C)

安定性：在一般條件下不易水解及熱穩定，水解半衰期 70 天(20°C, pH7)，在黑暗的環境中穩定可長達五年以上，在陽光下 E 型及 Z 型異構物會相互轉化，水中光分解半衰期 97 天(pH7)。

假比重：1.318 (20-25 °C)。

二、劑型：水懸劑(SC)。

三、作用：殺菌劑。

四、分析方法：

1. 適用範圍：本方法適用於達滅脫定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)，InertSustain C18 GL Sciences, 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：

2.2.1.1 滅脫定(Ametoctradin)，純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.1.2 達滅芬(Dimethomorph)，純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.2 氰甲烷 (Acetonitrile) 為分析級溶劑。

2.2.3 甲醇 (Methanol) 為分析級溶劑。

2.2.4 甲酸(Formic acid)為98%分析級試藥。

2.2.5 三乙胺(Triethylamine)為99%分析級試藥。

2.2.6 稀釋溶劑(1%(v/v)甲酸之甲醇溶液)：在1000mL定量瓶中加入500mL甲醇，緩緩注入約10 mL甲酸，再用甲醇稀釋至刻度，混合均勻。

#### 2.3 器具及材料：

2.3.1 定量瓶 10 mL、50 mL、100 mL、1000 mL。

2.3.2 刻度吸管。

2.3.3 125 mL 螺旋蓋三角瓶。

2.3.4 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：

##### 2.4.1 滅脫定貯存標準液：

秤取約含滅脫定 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 稀釋溶劑，以超音波振盪至完全溶解後(約 30 分鐘)，回至室溫，以稀釋溶劑定容至刻度，為 500 μg/mL 貯存標準液。

##### 2.4.2 達滅芬貯存標準液：

秤取約含達滅芬 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 稀釋溶劑，以超音波振盪至完全溶解後

(約 30 分鐘)，回至室溫，以稀釋溶劑定容至刻度，為 500 µg/mL 貯存標準液。

#### 2.4.3 混合貯存標準液：

精確量取 25.0 mL 之 500 µg/mL 滅脫定貯存標準液及 25.0 mL 之 500 µg/mL 達滅芬貯存標準液，置於 125 mL 螺旋蓋三角瓶中，混合均勻，為含 250 µg/mL 滅脫定及 250 µg/mL 達滅芬之混合貯存標準液。(適用於分析滅脫定與達滅芬為 4：3 之混合劑)

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

取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 之混合貯存標準液，分別置於 10 mL 定量瓶中，以稀釋溶劑定容至刻度，使成 25+25、50+50、75+75、100+100、125+125 µg/mL 之滅脫定+達滅芬混合操作標準液 (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 重複約含滅脫定  $7.5 \pm 0.7$  mg (記錄至 0.1 mg) 之樣品 (滅脫定+達滅芬為 4：3 之混合劑中同時約含 5.6 mg 達滅芬)，置於 100 mL 定量瓶中，加入 90 mL 稀釋溶劑，以超音波振盪 30 分鐘，回至室溫，以稀釋溶劑定容至刻度(最後濃度約含 75 µg/mL 滅脫定及 56 µg/mL 達滅芬)，混合均勻，並以 0.22 µm 親水性聚丙烯過濾膜過濾之，作為檢液。

#### 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：294 nm。

2.7.1.2 動相：氰甲烷+去離子水+三乙胺 (48 + 52 + 0.2，v/v/v)，去離子水先以甲酸調整 pH 至 3.0。

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 °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，分別由 2 有效成分標準檢量線計算檢

液濃度： $x_a = \frac{y_a - a}{b}$ ，式中  $x_a$  為檢液中滅脫定濃度， $y_a$  為檢液中滅脫定尖峰

面積； $x_d = \frac{y_d - a}{b}$ ，式中  $x_d$  為檢液中達滅芬濃度， $y_d$  為檢液中達滅芬尖峰面

積，並依下式計算 2 有效成分含量：

有效成分 (%，w/w)

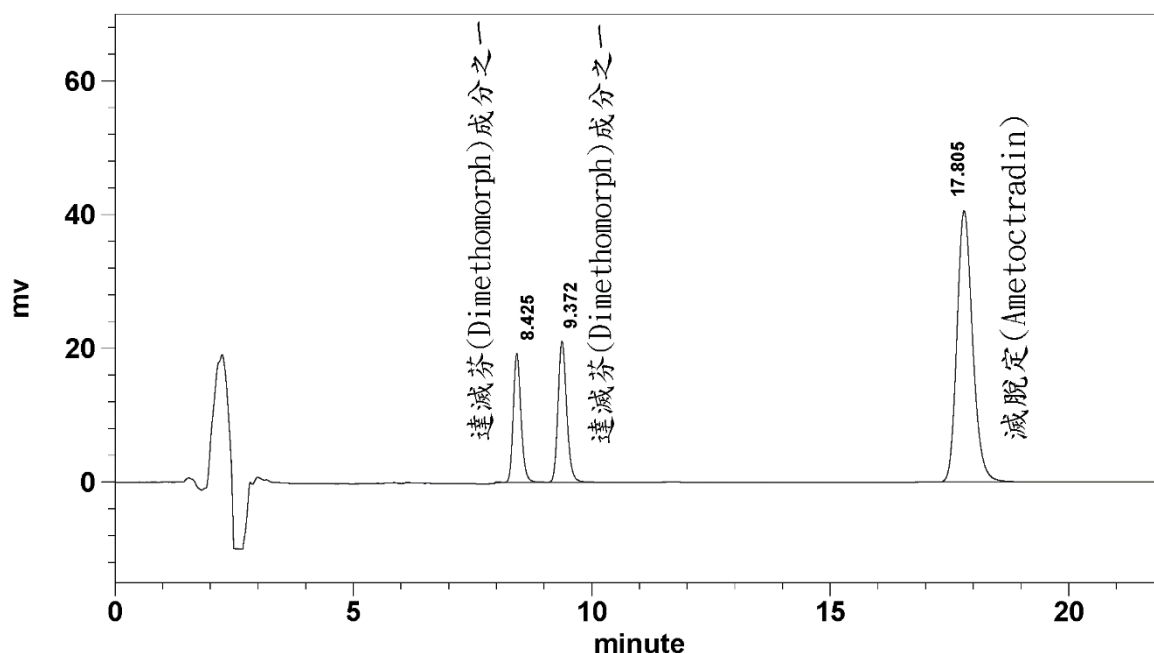
$$= \text{檢液濃度 (}\mu\text{g/mL)} \times \text{稀釋體積 (mL)} \times \frac{1\text{g}}{10^6 \mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重 (g)}} \times 100$$

或

$$\text{有效成分 (g/L)} = \text{檢液濃度 (}\mu\text{g/mL)} \times \text{稀釋體積 (mL)} \times \frac{1\text{g}}{10^6 \mu\text{g}} \times \frac{1}{\text{檢體重 (g)}} \times \text{密度 (g/mL)} \times 1000 \text{ (mL/L)}$$

註：樣品密度參照 CIPAC MT 3.3.2 密度瓶法 (Density bottle method) 進行，測試樣品於操作室溫之密度。

#### 2.8 圖譜：



##### 五、參考文獻：

1. BCPC Online Pesticide Manual. [http://pmonline.azurewebsites.net/\\_Main/Pesticide.aspx](http://pmonline.azurewebsites.net/_Main/Pesticide.aspx) (擷取日期：2016/ 07/06)
2. Walker, A. (2006). Determination of BAS 650 F and Dimethomorph (BAS 550 F) in BAS 651 00 F. Battelle UK Ltd Havant Reserch Centre Analytical Method AFL 0723/01. 18pp.
3. PPDB: Pesticide Properties DataBase  
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1662.htm> (擷取日期：2017/08/28)

##### 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 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<sub>r</sub> 值。例如：依 Horwitz 方程式 ( $RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$ ,  $RSD_r = RSD_R \times 0.67$ )，22.5% 有效成分含量之樣品可接受 RSD<sub>r</sub> 值，計算如下：

$$C = 0.225$$

$$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.225)} = 2.50$$

$$RSD_r = 2.50 \times 0.67 = 1.68$$

- 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。