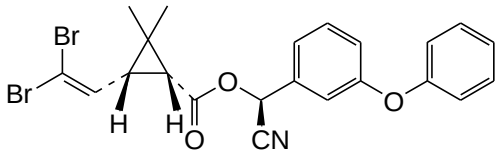
第滅達胺 (Deltamethrin + Imidacloprid) 農藥有效成分檢驗方法草案

一、農藥結構及物理化學性質：

普通名稱：第滅寧 (CIPAC No. 333)

化學名稱：(*S*)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (1*R*,3*R*)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate. *Roth*: (*S*)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (1*R*)-*cis*-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (IUPAC). [1*R*-[1α(*S**),3α]]-cyano(3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2,2-dibromoethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (CA; 52918-63-5;52820-00-5 ((*RS*)-(1*R*)-*cis*-isomer pair)).

化學結構：



分子式：$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$

分子量：505.2

理化性質：

外觀：無色結晶。

熔點：100-102 ℃。

蒸氣壓：1.24×10^{-5} mPa (25 ℃，氣體飽和法)。

溶解度：水 <0.2 g/L (25 ℃)，二氧陸圜 900、環己酮 750、二氯甲烷 700、丙酮 500、苯 450、二甲亞碸 450、二甲苯 250、乙醇 15、異丙醇 6 (均為 g/L，20 ℃)。

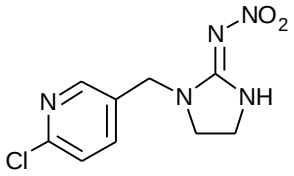
安定性：曝露在空氣中極安定，190 ℃ 以下安定，紫外光和日光下會發生順反式異構物轉換、酯鍵裂解與脫溴等反應。在酸性介質比在鹼性介質穩定。半衰期 31 天(pH 8)、2.5 天 (pH 9)，於 pH 5、pH 7 下安定。

假比重：0.55 (25 ℃)。

普通名稱：益達胺 (CIPAC No. 582)

化學名稱：(E)-1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-*N*-nitroimidazolidin-2-ylideneamine (IUPAC).(2E)-1-[(6-Chloro-3-pyridinyl)methyl]-*N*-nitro-2-imidazolidinimine (CA; 138261-41-3).

化學結構：



分子式：$C_9H_{10}ClN_5O_2$

分子量：255.7

理化性質：

外觀：無色結晶。

熔點：144℃。

蒸氣壓：4×10^{-7} mPa (20℃)；9×10^{-7} mPa (25℃)。

溶解度：水 0.61 g/L (20℃)。二氯甲烷 67、異丙醇 2.3、甲苯 0.69 (均為 g/L，20 ℃)。正己烷 <0.1 g/L (室溫)。

安定性：pH 5-11 條件下不易水解。

假比重：1.54 (23 ℃)。

二、劑型：水分散性粒劑 (WG)、水懸劑(SC)。

三、作用：殺蟲劑。

四、分析方法：

1. 適用範圍：本方法適用於第滅達胺水分散性粒劑及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)，Phenomenex Gemini 110A 5 μm C18，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 第滅寧(Deltamethrin)，純度經標定之分析級對照用標準品。

2.2.1.2 益達胺(Imidacloprid)，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 硫酸 (Sulphuric acid)，為分析級試藥(純度 96%，比重 1.84)。

2.2.4 去離子水 (18.0 MΩ.cm 以上，經 0.2 μm 濾膜過濾)。

2.2.5 0.0025 M 硫酸水溶液：量取 1.4 mL 硫酸置於已放入約 400 mL 去離子水之 500 mL 定量瓶中混合均勻，回至室溫，再以去離子水定容至刻度，混合均勻。再量取此溶液 50 mL 置於 1000 mL 定量瓶中，以去離子水定容至刻度，混合均勻。

2.3 器具及材料：

2.3.1 定量瓶 10 mL、25 mL、50 mL、100 mL、1000 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：

2.4.1 第滅寧貯存標準液：

秤取約含第滅寧 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 氰甲烷，振盪至完全溶解後 (約 10 分鐘)，回至室溫，以甲醇定容至刻度，為 含 500 μg/mL 之貯存標準液。

2.4.2 益達胺貯存標準液：

秤取約含益達胺 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 25 mL 定量瓶中，加入 20 mL 氯甲烷，振盪至完全溶解後 (約 10 分鐘)，回至室溫，以甲醇定容至刻度，為含 1000 μg/mL 之貯存標準液。

2.4.3 混合貯存標準液：

精確量取 10 mL 之 500 μg/mL 第滅寧貯存標準液及 10 mL 之 1000 μg/mL 益達胺貯存標準液，置於 25 mL 定量瓶中，混合均勻，為含 250 μg/mL 第滅寧及 500 μg/mL 益達胺之混合貯存標準液。(適用於分析第滅寧與益達胺為 1：2 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，以氯甲烷定容至刻度，使成含 25+50、50+100、75+150、100+200、125+250 μg/mL 之第滅達胺(第滅寧+益達胺) 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，經迴歸分析求得二有效成分標準檢量線：y＝a + bx，a、b 為常數。

2.6 檢液之配製：

2.6.1 將水分散性粒劑檢體充分混合後，分別秤取 3 重複約含益達胺 125±5 mg (記錄至 0.1 mg) 之樣品 (第滅寧與益達胺為 1：2 之混合劑中同時約含 62.5 mg 第滅寧)，置於 100 mL 定量瓶中，加入 90 mL 氯甲烷，以超音波振盪 15 分鐘，回至室溫，以氯甲烷定容至刻度，混合均勻，再取此氯甲烷溶液 1.2 mL 置於 10 mL 定量瓶中，以氯甲烷定容至刻度 (最後濃度約含 75 μg/mL 第滅寧及 150 μg/mL 益達胺)，並以 0.22 μm 親水性聚丙烯過濾膜過濾之，作為檢液。

2.6.2 將水懸劑檢體充分混合後，分別秤取 3 重複約含益達胺 66±5 mg (記錄至 0.1 mg) 之樣品 (第滅寧與益達胺為 7：30 之混合劑中同時約含 15.4 mg 第滅寧)，置於 100 mL 定量瓶中，加入 90 mL 氯甲烷，以超音波振盪 15 分鐘，回至室溫，以氯甲烷定容至刻度，混合均勻，再取此氯甲烷溶液 3.0 mL 置於 10 mL 定量瓶中，以氯甲烷定容至刻度 (最後濃度約含 46 μg/mL 第滅寧及 200 μg/mL 益達胺)，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：235 nm。

2.7.1.2 動相：0.0025M 硫酸水溶液 + 氯甲烷 (20 + 80，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 ℃。

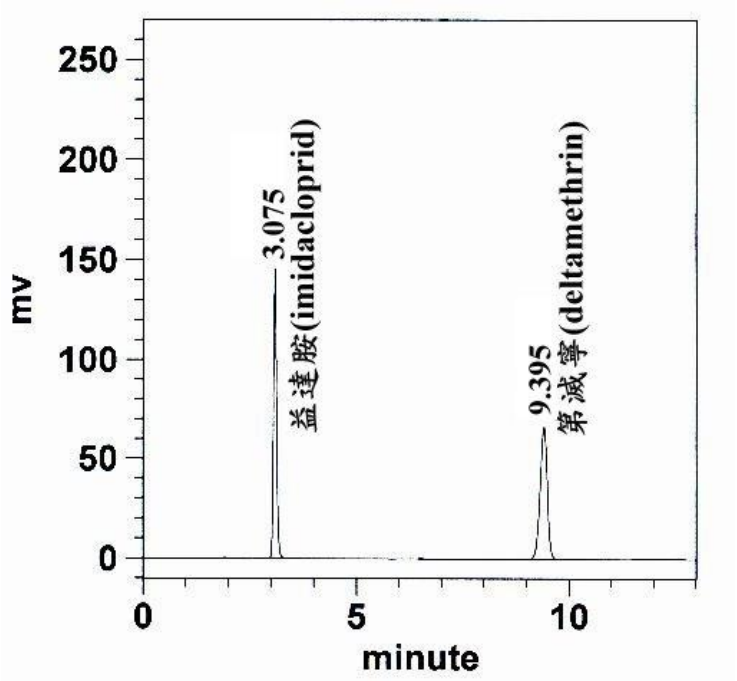
2.7.2 取操作標準液及檢液各 10 μL，分別注入高效液相層析儀，就操作標準液與檢液所得尖峰之滯留時間比較鑑別之，分別由二有效成分標準檢量線計算檢液濃度：$x_d = \frac{y_d - a}{b}$，式中 x_d 為檢液中第滅寧濃度，y_d 為檢液中第滅寧尖

峰面積；$x_i = \frac{y_i - a}{b}$，式中 x_i 為檢液中益達胺濃度，y_i 為檢液中益達胺尖峰面積，並依下式計算二有效成分含量：

有效成分 (%，w/w)

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

2.8 圖譜：



五、參考文獻：

1. MacBean C., Ed. 2012. “The Pesticide Manual ”, 16th ed., BCPC.
2. Zitzmann W. 2006. Determination of imidacloprid and deltamethrin in formulations. Assay – HPLC, External Standard. Analyical Method no. AM008606MF1. Bayer CropScience AG. 11pp.

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 RSDr 值。例如：依 Horwitz 方程式 ($RSD_R = 2^{(1-0.5\log C)}$，$RSDr = RSD_R \times 0.67$)，25% 有效成分含量之樣品可接受 RSDr 值，計算如下：

$C = 0.25$

$RSD_R = 2^{(1-0.5\log 0.25)} = 2.46$

$RSDr = 3.14 \times 0.67 = 1.65$

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。