

Keywords:

TACNPBTA0001V1

农药系指用于防除农林作物或其产物之病虫害、杂草者，或用于调节农林作物生长或影响其生理作用者，或用于调节有益昆虫生长者。国际上依农药之防治对象分类为杀菌剂、杀虫剂、除草剂、杀螨剂、杀鼠剂、杀线虫剂、植物生长调节剂、除螺剂、除藻剂等。自Schulthess于1761年利用硫酸铜拌种以防治麦角菌开启了杀菌剂的先端以来，农药的发展一日千里。尤其自二次大战后因石化工业的兴盛，更带动了化学农药的飞跃发展。目前的研发重点，一方面朝向环境友善防止生态劣变；另一方面也要求提高生产制程的安全管控能力杜绝化学危害外，也严格要求更长期的储存安定性。

国际农药分析联合会(Collaborative International Pesticides Analytical Council, 简称CIPAC)始于1954年在巴黎举行之第三届国际植物保护会议，会议中决议成立一个由官方认定之农药主成分标准检验方法委员会。1957年欧盟先行成立类似功能之组织，1960年代由CIPAC通过之农药主成分分析方法尚归类在世界粮农组织(FAO)植物保护专刊之一，1970年出版第一册「CIPAC Handbook」才奠定其在农药成品规格分析上之权威地位。CIPAC/FAO联合年会所讨论之分析方法结集成册，不定期发行「CIPAC Handbook」供各国农药成品检验单位参考，其中发布之农药质量检验方法及规格认定为世界各国所重视。CIPAC会议讨论重点包括农药主成分检验方法及农药理化性质试验方法。农药主成分检验方法须经过一连串的检验方法开发、实验室间认证、联合检验及提至大会审查，结果经审查通过后依其完成之程度归类为「Provisional CIPAC Method」、「CIPAC Method」或「Tentative CIPAC Method」。

依农药标准规格农药可分为原体、成品及增效剂三种。原体规格中以有效成分含量及不纯物含量为最重要，主成分最低含量标准或不纯物最高含量限制也常列为品管标准。成品农药除主成分含量外，不同剂型有其理化安定性之标准及检验方法。成品农药经过包装贩卖后，在启用前势必经过一段储放期。对此，CIPAC MT 46.3 Accelerated Storage Stability Test 规范出快筛农药储存热安定性的标准试验流程，其中涵盖了DTA (DSC)与TGA两种常见的热分析应用，在此向广大TA用户简略叙述该方法与判断准则于下：

## CIPAC MT 46.3 [实验方法]

- 一. 农药样品可以是均值固体或液体，或者是二者的混合体。
- 二. 利用DTA量测分解放热焓，前提是须确认确实是分解而非相转变。
- 三. TGA可以获得包含挥发性成分汽化在内的分解反应讯息。
- 四. 利用TGA分解动力学的方式可外推到较低的分解温度，这有时比DTA法还要更容易些。
- 五. 参考物质如:urea、4-nitrosophenol、 $\alpha$ -naphthylamine 以及naphthalene。
- 六. 将20g样品放在密封瓶中，置入烘箱实施老化。条件: 54 +/- 2°C，饱和湿度的空气环绕下，放置14天。
- 七. 将老化前后的农药试样进行DTA或TGA对照试验以作耐热性的判别。
- 八. 可分别选择单一功能的DTA或是TGA，或DTA-TGA同步功能者亦可。

- 九. 如果在实验温度范围内发现峰型并推论可能是肇因于化学反应的话，则必须立刻在此峰型温度附近重复以做确认。
- 十. 在DTA(或DSC)的量测，若样品具有挥发性物质，则需密封在耐压盘中，或是使用高压DSC (Pressure DSC)。
- 十一. 热分析测试的洗涤气体可以选择氮气或是空气；如果是空气，则样品必须放在开放容器中以接触氧成分。若在氮气下则容器材质与开放与否则不受限。
- 十二. 首先进行DTA测试。样品量:5~50mg，升温速率: 2~20°C/min。
- 十三. 如果在室温到150°C间发现峰型，则采取以下因应措施:

- (a) 如果是放热峰，则推论是分解行为。
- (b) 如果是吸热峰，则需要确认是否为该样品的常规熔点。
- (c) 如果是吸热峰但非属于该样品的常规熔点，则需要以PDSC在 10~50bar高压下或是用高压密封容器来复测。如果这吸热峰移向高温，则可推论是挥发性行为。
- (d) 如果是吸热峰但非属于该样品的常规熔点也不是挥发性行为，则需要实施冷却再加热测试。若原来的吸热峰消失了，则判断有某种化学相变化发生。

- 十四. 进行TGA测试可以选择氮气或空气气氛。若欲得到氧化安定性则必须使用空气。
- 十五. TGA测试条件，样品量: 10~500mg，升温速率: 2~20°C/min。如果发现重量损失但又非来自于挥发性行为，则可以判定为分解。
- 十六. 若发生低于150°C的分解，则可进一步实施某些恒定温度下的分解速率测试。

## CIPAC MT 46.3 [判断准则]

只要符合以下两者之一，就可以做出”该试样在室温下是安定的”的判断:

- 一. 老化前后的熔点((或其他特性)保持不变；或老化后的成分分析判定衰减量少于5%。
- 二. DTA或TGA的结果，证实于在低于150°C的温度下并无热分解或化学相变化发生。

## CIPAC MT 46.3 [报告内容]

加速储存安定性测试:

- 一. 试样在老化烘箱内使用的盛装容器种类。
- 二. 决定某个化学相变化所依据的方法。
- 三. 在经过14天加速老化后，某个典型特性的变化量，或是分解百分率。

热分析:

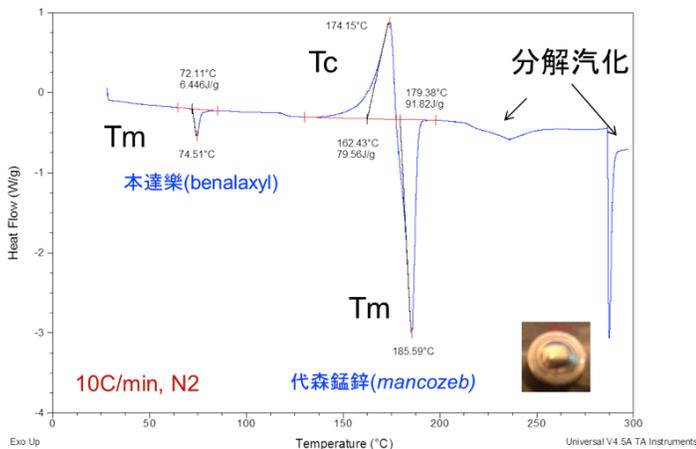
- 一. 所使用的热分析工具。
- 二. 样品的前处理与其型态。
- 三. 对于试样与参考品的详细描述。
- 四. 测试温度的范围, 加热速率, 以及恒温试验的温度规格。
- 五. 试样重量。
- 六. 洗涤气体的成分与纯度。
- 七. 使用的样品容器的型式种类。
- 八. 试样在测试中及完成测试后其状态的变化。
- 九. 发生化学相变化的起始温度。
- 十. 与本测试方法中不符或调整的部分。
- 十一. 若可能, 报告发生热分解成分的本质。

Q: 某市售农药, 功能是防治卵菌类的系统移行性, 配方主成分如下:

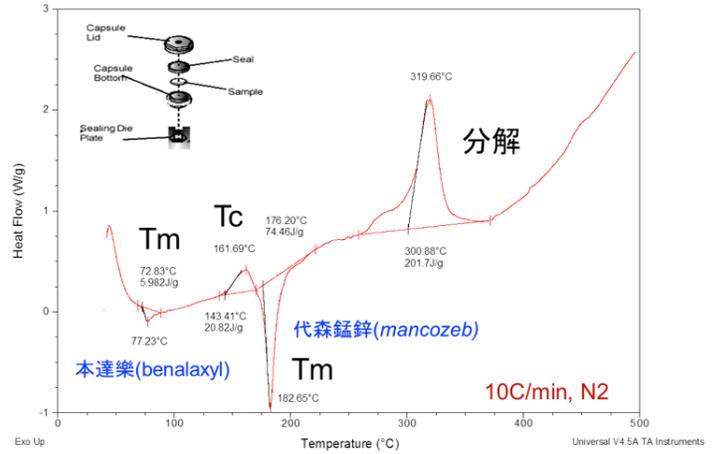
本达乐(benalaxyl), Tm 71°C~73°C  
 代森锰锌(mancozeb), Tm 192°C~204°C  
 TENSIOFIX BC666, 阴离子/非离子表面活性剂混合物  
 SiO2

请问借着DSC与SDT(同步DSC-TGA) 的热分析手法是否可为耐热储存安定性评价的可行方案?

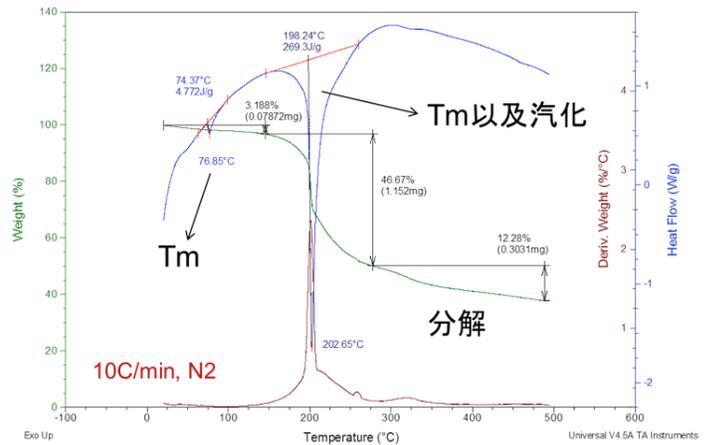
A: (一)利用传统DSC, 配合一般密封式样品盘进行测试, 热谱如下:



(二)利用传统DSC, 配合高压密封式样品盘进行测试, 热谱如下:



(三)利用SDT(DSC-TGA), 配合开放式陶瓷坩埚进行测试, 热谱如下:



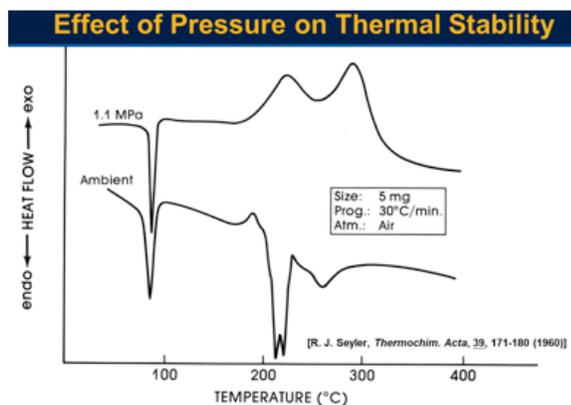
评论:

1. DSC, TGA与SDT都有作为本试样评价耐热存安定性的分析工具。
2. TGA的分析揭露本试样含有少量挥发性液体(可能是水分), 并且在代森锰锌(mancozeb)成分熔化时, 也伴随其他成分大量的挥发。
3. SDT除了TGA的讯号以外, 同时可以获得DSC的材料讯息。但是因为SDT系处于开放的常压氮气氛围下, 在加热过程中无法避免水分及其他挥发性成分的汽化, 使得SDT量热的精准度受到影响。
4. DSC配合密封样品盘, 可以获得最佳的本达乐(benalaxyl)熔点与熔融热焓, 以及代森锰锌(mancozeb)先结晶后熔融的现象与焓值。但是在超过200°C后的更高温度时, 以铝金属材质制作的密封样品盘还是敌不过内压的升高而宣告泄漏, 以至于无法正确获取分解热。
5. 以DSC配合特殊钢高压密封样品盘, 可以观察到本达乐(benalaxyl)的熔点, 以及代森锰锌(mancozeb)先结晶后熔融的现象, 但是对于取得焓值的误差较大, 因为特殊钢的厚度较大使得热传遍插的缘故。但是因为借助本高压样品盘有效抑制挥发的能力, 得以获取正确的分解热。

建议: 以[高压DSC+一般TGA]的组合,对农药安定性的整体评价,应为最佳配对。高压DSC可以在常压或控制压力下操作,也可以自由选择氮气或空气氛围。因此,PDSC除了可以同时拥有极佳的T<sub>g</sub>、T<sub>m</sub>、T<sub>c</sub>的侦测能力以外,更可以获取正确的分解热(氮气下)或燃烧热(空气下)焓值,是一般DSC无法达到的。



DSC Q20P/Q10P



TA Instruments - Waters LLC  
上海市漕河泾开发区钦州北路1198号82号大厦16楼 200233  
电话 021-34182000  
传真 021-64951999  
[info@tainstruments.com](mailto:info@tainstruments.com)  
[www.tainstruments.com.cn](http://www.tainstruments.com.cn)