

# 持溫熱重法於農藥原體蒸氣壓測定之應用

林振文<sup>1\*</sup>

## 摘要

林振文。2019。持溫熱重法於農藥原體蒸氣壓測定之應用。臺灣農藥科學 6 : 37-47。

農藥蒸氣壓應用於環境安全評估，也是化學農藥原體登記所必須要提交審查的重要理化性質之一。傳統上使用飽和蒸氣壓法較耗時間，而利用熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA) 蒸散速率與蒸氣壓間的關聯性，可以在短時間內分析計算蒸氣壓。本研究中採用快速且準確的 TGA，以持溫熱重法驗證 8 種農藥的蒸氣壓，並與農藥性質資料庫 (Pesticides Properties DataBase, PPDB) 中的蒸氣壓值進行比較，發現 8 種農藥中只有極低蒸氣壓的益達胺差異較大，其他 7 種農藥則具一致性，此方法不需化學物質的定量分析，並可推算不同溫度下的蒸氣壓，顯示持溫熱重法優於傳統的氣體飽和法，是一種容易建立的蒸氣壓量測標準方法，並具有快速、省人力、低花費、簡單的優點。

**關鍵詞：**蒸氣壓、熱重分析、揮發速率、熔點、熱安定性

## 緒言

蒸氣壓是我國農藥化學原體登記審查所必須提交的理化報告之一，熔點或沸點、水溶解度與脂溶解度、分配係數 (辛醇-水)、及安定性等，這些不但是農藥原體與化學物質的基本理化特性，也與其他物質辨識、對人體的危害、環境安全性評

估有關。例如熔點與原體純度有關，不同物質的熔點都不太一樣，可做為物質辨識之用。辛醇-水分配係數可以用以評估農藥在動物體內的累積性。蒸氣壓與水溶解度可用以評估水體中農藥逸散到大氣中的程度，配合農藥的安定性、密度、黏性，可一起用來評估農藥對環境的危害性。此外，農藥基本的理化性質，也與農藥製劑加工的劑型考量有關，尤其是熔點，與製

---

接受日期：2019 年 7 月 15 日

\* 通訊作者。E-mail: jenwen@tactri.gov.tw

<sup>1</sup> 臺中市 行政院農業委員會農藥藥物毒物試驗所

劑研磨產熱的問題有關，例如當熔點較低，可能就無法加工成較高有效成分含量的可濕性粉劑或水分散性粒劑。

經濟合作暨發展組織 (OECD) 有關蒸氣壓測定之測試指引 (OECD 104) 於 1981 年發布，繼 1995 年第一次修訂後，第二次修訂在 2006 年<sup>(6)</sup>。蒸氣壓之表示單位，國際單位制 (SI) 使用帕 (pascal, Pa) 為單位。蒸氣壓有多種測試方法，適合的蒸氣壓範圍不同。農藥原體大多是固體，也很多都是蒸氣壓較低 ( $10^{-6}$ ~ $10^{-10}$  Pa)，適合 2006 年的版本中新增的蒸散法 (effusion method)：持溫熱重法 (isothermal thermogravimetry)。每一個理化性質都具有重要意義，而一些理化性質間還有關聯性存在，可以互相參考映證，有時也是另一項理化性質測定時所需的重要資訊，例如本研究採用持溫熱重法，以熱重分析 (thermogravimetric analysis, TGA) 的原理測定蒸氣壓，必須要知道測試物質的熱安定性，避免物質分解<sup>(1, 2)</sup>。

理化性質間具有關聯性，例如提高溫度時揮發性也會提高，雖然通常物理狀態為液體的物質常有較高的蒸氣壓，但熔點低的物質卻不必然比熔點較高的物質的蒸氣壓來得高，可見很多理化性質間雖然關係錯綜複雜，但其實是可以相互參考映證的，可參閱 1997 年美國環保署 Chemistry Assistance Manual for Premanufacture Notification Submitters 第二章<sup>(10)</sup>。本研究目的在驗證一個簡單有效且快速求取較低蒸氣壓農藥的方法，以利試驗單位參考

採行。這個方法是 2006 年才被納入 OECD 104 試驗指引的「蒸散法 (effusion method)：持溫熱重法 (isothermal thermogravimetry)」，其所利用原理是「純物質的蒸氣壓與其揮發速率及溫度有關」。有兩個重要公式，第一個是「蒸氣壓的對數值」與「單位面積下蒸散速率的對數值」具直線正相關，請參考材料與方法公式 (1)。第二個是「蒸氣壓的對數值」與「溫度的倒數」也有直線相關性，請參考材料與方法公式 (3)。

簡單來說，求取蒸氣壓時，只要知道物質在數個不同溫度下的蒸散速率，就能夠推算它在室溫下的蒸氣壓<sup>(4, 7)</sup>。建立這個技術的關鍵在於儀器分析參數的建立及使用的蒸氣壓標準品<sup>(8, 9)</sup>，本研究使用被公認用來作為蒸氣壓標準品的苯甲酸 (Benzoic acid)，苯甲酸 25°C 下的蒸氣壓為 0.1 Pa，苯甲酸在不同溫度下的蒸氣壓可以參考 1982 年 Kruijff 及 Blok 兩位的共同研究<sup>(3)</sup>。本研究的持溫熱重法必須要在已知苯甲酸蒸氣壓的溫度下，以適當氣體流速獲取「苯甲酸在該溫度下之蒸散速率」，一旦條件固定下來，即可用來測定其他物質在不同溫度下的蒸散速率，而再將蒸散速率代入苯甲酸的「蒸氣壓－蒸散速率關係式」，即「蒸氣壓的對數值」與「蒸散速率的對數值」成「正比直線之關係」來求出蒸氣壓，由於多數農藥原體蒸氣壓不高，本法測定時所用的溫度通常較高，再以外插法計算物質在 25°C 下的蒸氣壓。

## 材料與方法

### 一、藥品

對照標準品苯甲酸 (benzoic acid) 廠牌 Sigma (產品編號 76170)、硝酸胍 (guanidine nitrate) 廠牌 TCI (產品編號 G0164)、硝酸銨 (ammonium nitrate) 廠牌 Sigma (產品編號 A-7455)。農藥原體則由大成化學工業股份有限公司提供，包括 98% 賽洛寧 (lambda-cyhalothrin)、98% 賽速安 (thiamethoxam)、96% 達特南 (dinotefuran)、98% 第滅寧 (deltamethrin)、98% 納乃得 (methomyl)、97% 益達胺 (imidacloprid)、95% 亞托敏 (azoxystrobin)、95% 待克利 (difenoconazole)。

### 二、樣品前處理

若為微細粉末一般不需要前處理，但結晶顆粒若較大就要先研磨成粉末，樣品之細度要盡量接近磨成細粉的對照標準品苯甲酸，苯甲酸的結晶較大，必須先用研鉢研磨成微細粉末。

### 三、設備

蒸氣壓測定設備為「同步熱重/示差掃描熱分析儀」，廠牌機型為 Mettler-Toledo, TGA/DSC 3+。使用樣品盤為內部直徑 0.5 cm 的 Mettler-Toledo 原廠鋁盤 (產品編號 ME-51119870)。

### 四、TGA/DSC 分析進樣

因為物質的密度及物理狀態不同，樣品量以能夠覆蓋樣品盤為原則。

### 五、TGA/DSC 分析條件

1. 氮氣流速：20 mL/min。
2. 持溫時間：每一測試溫度持溫 (isothermal) 30 分鐘。
3. 分析品質要求：採用的溫度點至少 4 個，並且計算出的蒸氣壓對於樣品熱重損失的直線回歸係數要在 0.995 以上。

### 六、蒸氣壓檢量線製作

「蒸氣壓的對數值」與「單位面積下蒸散速率的對數值」具直線正相關，如下公式 (1)。因此可以利用已知不同溫度 (T, 絕對溫度 K) 下蒸氣壓 ( $P_T$ ) 的對照物質苯甲酸來製作蒸氣壓檢量線

$$\log P_T = C + D \times \log V_T \dots\dots\dots (1)$$

註：一定的「氮氣流速」及「樣品盤尺寸」下，C 及 D 為常數。

$$V_T = \frac{\Delta m}{F \cdot t} \text{ (g cm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{)} \dots\dots\dots (2)$$

$$V_T = \text{揮發速率 (g cm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{)}$$

F：測試物質的表面積，通常是樣品盤內底面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta m$ ：熱重損失 (g)

t：時間 ( $\text{h}^{-1}$ )

## 七、求取待測物之 $\log P_T$ 及 $1/T$ 的關係式，利用外差法計算其蒸氣壓

「蒸氣壓的對數值」與「溫度的倒數」也有直線相關性，公式為

$$\log P_T = A + B \times 1/T \dots\dots\dots (3)$$

T：絕對溫度 K

註： $\log P_T$  對  $1/T$  做線性回歸時，A 及 B 為常數。

利用公式 (1) 可由  $\log V_T$  求特定溫度下的蒸氣壓，進一步使用 excel 軟體繪製待測物之「 $\log P_T$  及  $1/T$  的關係式」，即不同溫度下的蒸氣壓，至少 4 個溫度點，且直線回歸係數  $R^2$  至少在 0.995 以上。再以外插法計算 20°C 或 25°C 下的蒸氣壓。以 25°C 蒸氣壓的計算為例：

$$\text{蒸氣壓 } (P_{25^\circ\text{C}}) = 10^{(B \times (1/(273.15+25)) + A)}$$

## 結果

### 一、使用苯甲酸蒸氣壓計算對照物質

利用蒸氣壓對照物質「苯甲酸標準品」製作蒸氣壓檢量線後，首先的第一個測試便是先以苯甲酸自己來作一個 25°C 蒸氣壓的驗證，苯甲酸熔點 122.4°C，本研究以同步熱重/示差掃描熱分析儀 50°C ~110°C 進行苯甲酸的持溫熱重分析，50°C 持溫 30 分鐘，每提高 10°C 都持溫記

錄 30 分鐘之重量變化，並以外插法推估苯甲酸在 25°C 蒸氣壓為 0.120±0.004 Pa，接近參考文獻中 25°C 下苯甲酸蒸氣壓 0.1 Pa。

### 二、以硝酸鉍進行蒸氣壓測定方法驗證

美國羅德島州立大學 (University of Rhode Island) Jimmie Oxley 等人測出 25°C 下的硝酸鉍 (ammonium nitrate) 蒸氣壓為  $5.98 \times 10^{-4}$  Pa。因此採用硝酸鉍來作蒸氣壓測定方法之驗證，硝酸鉍的熔點在 170°C，本研究中硝酸鉍之測試溫度條件在 100~160°C，維持在等同 25°C 的物理狀態，計算出 25°C 下蒸氣壓為  $3.56 \pm 1.18 \times 10^{-4}$  Pa，與 Jimmie Oxley 等人發表為  $5.98 \times 10^{-4}$  Pa 相較，考慮不同實驗室的設備與條件，因差異在分析結果的 3 個標準差以內，測出的蒸氣壓並無顯著差異。

### 三、高於熔點的持溫熱重蒸氣壓測定

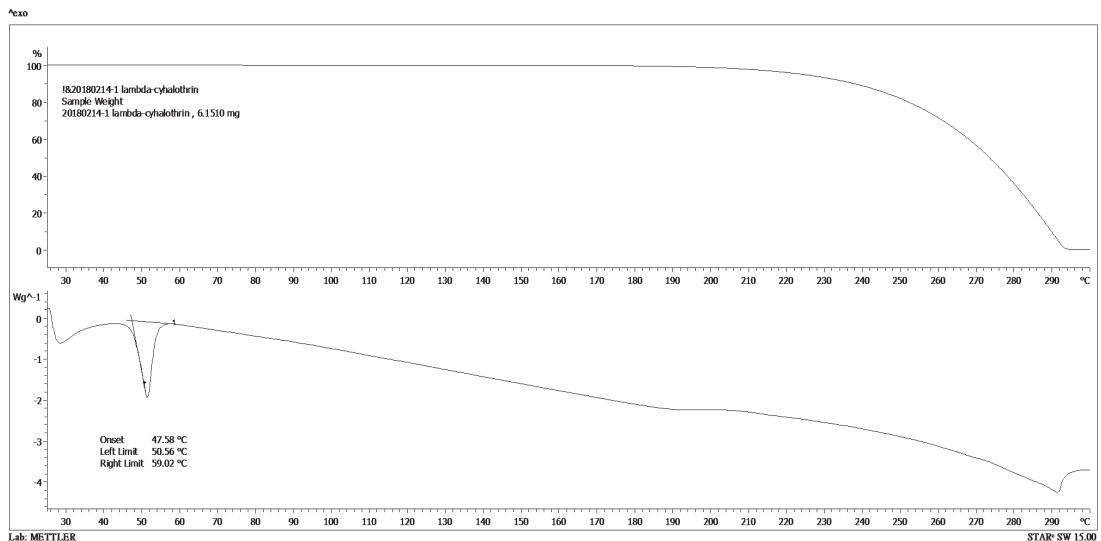
有些物質不但蒸氣壓低，熔點也低，有時有必要在不同的物理狀態來測量，也就是說，有些物質在熔點以上之溫度，比較可能測得揮發減重。例如賽洛寧 (lambda-cyhalothrin) 是一個低熔點 (49°C) 的農藥原體，農藥性質資料庫 (Pesticide Properties Database, PPDB) 中顯示，該物質在 25°C 下蒸氣壓只有  $2 \times 10^{-7}$  Pa。

持溫熱重法測定蒸氣壓前應能先了解試驗物的熔點與熱安定性，以決定蒸氣壓試驗分析的溫度範圍。這個前試驗很簡單，只要使用同步熱重/示差掃描熱分析儀 (TGA/DSC) 每分鐘 10°C 升溫到熔點或分解溫度，由 TGA/DSC 圖譜即可了解試驗物之熔點、揮發溫度及對於熱的安定性，98% 賽洛寧 (如圖一) 的第一個吸熱峰在約 51°C，由吸熱尖峰溫度約可得知熔點約在 50°C 左右，此農藥原體在低於

熔點溫度下幾乎不會揮發，利用 140~180°C 間隔測定每一溫度持溫 30 分鐘的重量變化，計算推估 25°C 蒸氣壓為  $7.48 \pm 1.11 \times 10^{-6}$  Pa。

#### 四、蒸氣壓測定時必須避免高溫分解

對於較低蒸氣壓物質來說，過度提高測定溫度可能造成物質分解，其所得蒸氣



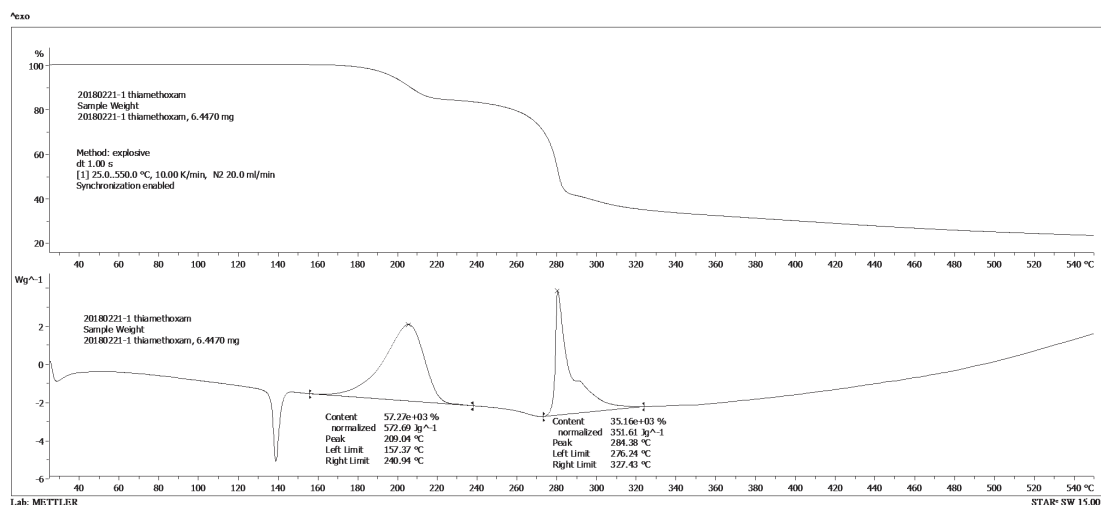
圖一、賽洛寧的 TGA/DSC 圖譜。上面是 TGA 圖譜，X 軸是攝氏溫度，Y 軸是重量 %。下面是 DSC 圖譜，Y 軸是熱流 (W/g)，尖峰往下是吸熱 (endothermic)，尖峰往上是放熱 (exothermic)。

**Fig. 1.** TGA/DSC thermogram of lambda-cyhalothrin. The upper panel is the TGA thermogram, with y-axis values denoting weight percentage and x-axis values denoting temperature in degrees Celsius. The lower panel is the DSC thermogram, with y-axis values denoting heat flow in W/g and x-axis values denoting temperature in degrees Celsius. For the DSC heat flow curve, a downward peak indicates an endothermic reaction, and an upward peak indicates an exothermic reaction.



壓也不會正確，因為試驗物已非原來的物質。有些物質會有受熱分解的現象，也造成測不到沸點，例如 25°C 下蒸氣壓  $6.60 \times 10^{-9}$  Pa 的賽速安 (thiamethoxam)，PPDB 資料中顯示其熔點在 139.1°C，DSC 圖譜中 139°C 的吸熱峰即為 98% 賽速安熔點的表現，並發現有兩階段的放熱，尖峰約 205°C 及 280°C，由分解放熱可見賽速安在 160°C 以上開始分解 (圖二)，因此蒸氣壓量測之溫度便不能超過

160°C，本研究中分析賽速安 140~155°C 下的重量變化，來分析其蒸氣壓。賽速安熔點 139°C，實驗中 125°C、130°C、135°C 三個低於熔點之溫度，賽速安幾乎不會揮發，但到達 139°C 熔點後揮發性明顯提升，故採用 140~155°C 之數據， $R^2 = 0.998$ ，外插法計算 25°C 下 98% 賽速安的蒸氣壓為  $3.78 \pm 3.49 \times 10^{-9}$  Pa，與 PPDB 的  $6.6 \times 10^{-9}$  Pa 沒有顯著差異。

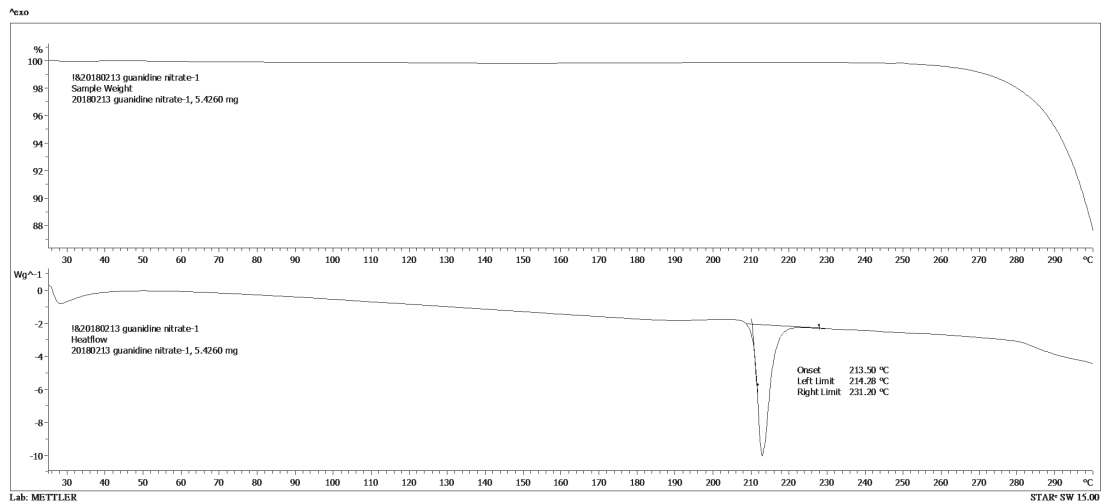


圖二、賽速安的 TGA/DSC 圖譜。上面是 TGA 圖譜，X 軸是攝氏溫度，Y 軸是重量 %。下面是 DSC 圖譜，Y 軸是熱流 (W/g)，尖峰往下是吸熱 (endothermic)，尖峰往上是放熱 (exothermic)。

**Fig. 2.** TGA/DSC thermogram of thiamethoxam. The upper panel is the TGA thermogram, with y-axis values denoting weight percentage and x-axis values denoting temperature in degrees Celsius. The lower panel is the DSC thermogram, with y-axis values denoting heat flow in W/g and x-axis values denoting temperature in degrees Celsius. For the DSC heat flow curve, a downward peak indicates an endothermic reaction, and an upward peak indicates an exothermic reaction.

以 TGA/DSC 分析純度>98% 的硝酸胍 (guanidine nitrate)，由 TGA/DSC 結果判斷其熔點在 213°C 左右 (如圖三)，可以看出從熔點到 280°C 沒有 DSC 熱流變化，由於沒有重量或熱流的變化，表示硝酸胍至少到了 280°C 高溫都沒有分解。本研究由 220~245°C 的熱重分析結果，以外差法推估 25°C 下之硝酸胍蒸氣壓為  $3.83 \pm 2.98 \times 10^{-22}$  Pa，然而 University of Rhode Island 的 Jimmie Oxley 等人<sup>(5)</sup>測

得 25°C 下蒸氣壓為  $2.66 \times 10^{-18}$  Pa，實驗室間差了 4 個 log，顯示利用 TGA 持溫熱重法來推估極低蒸氣壓物質時，不同實驗室間的量測差異會較大。然而本研究使用的「同步熱重/示差掃描熱分析儀」機型為更新型更優異的 Mettler-Toledo TGA/DSC 3+，其所測得的重量損失速率與蒸氣壓的關係係數更好，Jimmie Oxley 等的苯甲酸檢量線  $R^2=0.925$ ，而本研究  $R^2=0.999$ 。



圖三、硝酸胍的 TGA/DSC 圖譜。上面是 TGA 圖譜，X 軸是攝氏溫度，Y 軸是重量 %。下面是 DSC 圖譜，Y 軸是熱流 (W/g)，尖峰往下是吸熱 (endothermic)，尖峰往上是放熱 (exothermic)。

**Fig. 3.** TGA/DSC thermogram of guanidine nitrate. The upper panel is the TGA thermogram, with y-axis values denoting the weight percentage and x-axis values denoting temperature in degrees Celsius. The lower panel is the DSC thermogram, with y-axis values denoting heat flow in W/g and x-axis values denoting temperature in degrees Celsius. For the DSC heat flow curve, a downward peak indicates an endothermic reaction, whereas an upward peak indicates an exothermic reaction.

## 討論

本研究中所測試的 TGA 持溫熱重法具有快速、不需化學物質的定量分析、可推算不同溫度下蒸氣壓等優點，這些都優於使用氣體飽和法 (Gas saturation method)。氣體飽和法需要在室溫下以惰性氣體流動緩慢通過樣品，以確保樣品的飽和吸附，再進行化學物質定量分析。從已知氣體之總體積以及轉移物質重量，計算出樣品的分壓，亦即其蒸氣壓。氣體飽和法雖然好處是在室溫下測定，可避免持溫熱重法需要進行外插可能造成的錯誤，但是氣體飽和法耗時耗工 3~5 天，也可能造成某些錯誤，例如飽和是關鍵步驟，為確保氣體飽和，必須測試三種流速，如果

計算出的蒸氣壓都一樣，才能表示氣體達到飽和。

本研究的 TGA 持溫熱重法可量測的蒸氣壓範圍可低至  $1 \times 10^{-10}$  Pa 以下，所需時間約在半天左右，分析之重複性可詳參 (表一~表四) 遠比氣體飽和法快速、省人力、低花費、簡單，還可推算不同溫度下的蒸氣壓。然而，TGA 持溫熱重法的重要限制有二，其一是樣品純度一般需要 95% 以上，低純度可能造成測定值的錯誤，因為此法並沒有使用層析方法來直接分析物質。第二是熱不安定物質之可能不適用，因為無法加熱到足夠高溫獲得蒸散的熱重損失。除此之外，對低於  $1 \times 10^{-10}$  Pa 的極低蒸氣壓測定，TGA 持溫熱重法仍然優於傳統的氣體飽和法。

表一、持溫熱種法量測及推估苯甲酸 (Benzoic acid) 25°C 下蒸氣壓分析結果 (三重複)

Table 1. Vapor pressure determination results for benzoic acid at 25°C

Replicate	Equation*	Linearity (R <sup>2</sup> )	Testing temperature range (°C)	Vapor pressure (Pa)
1	$y = -4610.0x + 14.526$	0.9970	50~110	0.1157
2	$y = -4616.4x + 14.563$	0.9998	60~110	0.1200
3	$y = -4603.3x + 14.532$	0.9970	50~110	0.1239

\*,  $y = \log P_T$ ,  $P_T$  is the vapor pressure of the testing material at temperature  $T(K)$ ;  $x = \frac{1}{K}$ .

表二、硝酸銨 (ammonium nitrate) 25°C 下蒸氣壓三重複分析結果

Table 2. Vapor pressure determination results for ammonium nitrate at 25°C

Replicate	Equation	Linearity	Testing temperature range (°C)	Vapor pressure (Pa) <sup>1)</sup>
1	$y = -5326.2x + 14.265$	$R^2 = 0.9993$	100~160	$2.52 \times 10^{-4}$
2	$y = -5007.9x + 13.318$	$R^2 = 0.9988$	130~160	$3.32 \times 10^{-4}$
3	$y = -5002.9x + 13.464$	$R^2 = 0.9960$	110~160	$4.84 \times 10^{-4}$

<sup>1)</sup> The vapor pressure of ammonium nitrate is  $5.98 \times 10^{-4}$  Pa at 25°C (By Jimmie Oxley, James L. Smith, Joe Brady, Sweta Naik in University of Rhode Island).



本研究以 TGA 持溫熱重法測試 8 種農藥原體的蒸氣壓 (表五)，結果都相當接近農藥性質資料庫 PPDB 所載之農藥蒸氣壓，顯示這個新方法的優異性。簡言之，TGA 持溫熱重法這個較新的蒸氣壓測試方法利用了定溫下之熱重損失原理 (weight loss at defined isothermal temperatures)，只需要半天即可完成蒸氣壓試驗，

表三、賽洛寧 (lambda-cyhalothrin) 25°C 下蒸氣壓三重複分析結果

Table 3. Vapor pressure determination results for lambda-cyhalothrin at 25°C

Replicate	Equation	Linearity	Testing temperature range (°C)	Vapor pressure (Pa) <sup>1)</sup>
1	$y = -5876.6x + 14.570$	$R^2 = 0.9958$	140~180	$7.24 \times 10^{-6}$
2	$y = -5772.2x + 14.299$	$R^2 = 0.9976$	140~180	$8.69 \times 10^{-6}$
3	$y = -5874.1x + 14.515$	$R^2 = 0.9902$	140~180	$6.50 \times 10^{-6}$

<sup>1)</sup> The vapor pressure of lambda-cyhalothrin is  $2 \times 10^{-7}$  Pa (PPDB).

表四、硝酸胍 (guanidine nitrate) 25°C 下蒸氣壓三重複分析結果

Table 4. Vapor pressure determination results for guanidine nitrate at 25°C

Replicate	Equation	Linearity	Testing temperature range (°C)	Vapor pressure (Pa) <sup>1)</sup>
1	$y = -16285x + 33.180$	$R^2 = 0.9934$	220~250	$3.63 \times 10^{-22}$
2	$y = -16402x + 33.852$	$R^2 = 0.9966$	220~245	$6.90 \times 10^{-22}$
3	$y = -17020x + 35.062$	$R^2 = 0.9988$	220~245	$9.49 \times 10^{-23}$

<sup>1)</sup> The vapor pressure of guanidine nitrate is  $2.66 \times 10^{-18}$  Pa at 25°C (By Jimmie Oxley, James L. Smith, Joe Brady, Sweta Naik in University of Rhode Island).

表五、本研究中測出 8 種農藥原體蒸氣壓與 PPDB 資料之比較

Table 5. Comparison of measured vapor pressure values and vapor pressure values recorded in the PPDB

Pesticide (purity, %)	Vapor pressure (Pa)	
	Value measured in this study	PPDB value <sup>1)</sup>
lambda-cyhalothrin (98)	$(7.48 \pm 1.11) \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-7}$
thiamethoxam (98)	$(3.78 \pm 3.49) \times 10^{-9}$	$6.6 \times 10^{-9}$
dinotefuran (96)	$1.08 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-6}$
deltamethrin (98)	$2.49 \times 10^{-8}$	$1.24 \times 10^{-8}$
methomyl (98)	$1.19 \times 10^{-3}$	$7.2 \times 10^{-4}$
imidacloprid (97)	$7.72 \times 10^{-13}$	$4 \times 10^{-10}$
azoxystrobin (95)	$8.60 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-10}$
difenoconazole (95)	$(3.42 \pm 0.89) \times 10^{-7}$	$3.33 \times 10^{-8}$

<sup>1)</sup> PPDB: Pesticide properties database.

具有快速、省人力、低花費、簡單的優點，對於農藥原體之蒸氣壓測定是一種容易建立的標準方法。

## 謝辭

本研究感謝行政院農業委員會 106 農科-9.7.1-藥-P1(1) 計畫經費補助，以及大成化學股份有限公司提供試驗用少量農藥原體，使本研究得以順利完成，謹此一併誌謝。

## 引用文獻

1. 李榮華、譚紅、謝鋒、宋光林、肖飛、陸洋、張繼東、段亞玲。2014。一種快速測定固體化學品蒸氣壓的方法。中國發明專利 CN 103983537 A。
2. 黃勇。2013。一種測定 2-氨基-5-硝基吡啶飽和蒸氣壓的方法。中國發明專利 CN 103091196 A。
3. de Kruif, C. G., and Blok, J. G. 1982. The vapour pressure of benzoic acid. *J. Chem. Thermodyn.* 14: 201-206.
4. Gückel, W., Kästel, R., Kröhl, T., and Parg, A. 1995. Methods for determining the vapour pressure of active ingredients used in crop protection. Part IV. An improved thermogravimetric determination based on evaporation rate. *Pestic. Sci.* 45: 27-31.
5. Oxley, J., Smith, J. L., Brady, J., and Naik, S. 2010. Determination of urea nitrate and guanidine nitrate vapor pressures by isothermal thermogravimetry. *Propell. Explos. Pyrot.* 35: 278-283.
6. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). 2006. Guidelines for the testing of chemicals. OECD 104 "Vapour Pressure", OECD, Paris, France.
7. Price, D. M. 2001. Vapor pressure determination by thermogravimetry. *Thermochim. Acta.* 367-368: 253-262.
8. Guo, S., and Ma, Q. Application note. Rapid measurements of vapor pressure of chemicals by thermogravimetric analysis. TA Instruments.
9. Giani, S. 2013. Determination of vapor pressure and the enthalpy of vaporization by TGA. *UserCom* 38:15-18.
10. United States Environmental Protection Agency. 1997. Chemistry Assistance Manual for Premanufacture Notification Submitters. EPA 744-R-97-003. Washington, DC. 138 pp.

# Application of Isothermal Thermogravimetry to the Determination of Pesticide Vapor Pressure

Jen-Wen Lin<sup>1\*</sup>

## Abstract

Lin, J. W. 2019. Application of isothermal thermogravimetry to the determination of pesticide vapor pressure. *Taiwan Pestic. Sci.* 6: 37-47.

Vapor pressure is one of the physicochemical data requirements that must be submitted for pesticide registration. However, the traditional saturated vapor pressure method is time-consuming. By contrast, the effusion method, which uses a thermogravimetric analyzer (TGA), can determine pesticide vapor pressure over a shorter period of time. This study applied a rapid and accurate thermogravimetric method to measure and verify the vapor pressures of eight pesticides. The vapor pressure values of all the tested pesticides except imidacloprid were highly consistent with vapor pressure values listed in the Pesticide Property Database (PPDB). (For imidacloprid, we recorded a vapor pressure of  $7.72 \times 10^{-13}$  Pa at 25°C, which is lower than the  $4 \times 10^{-10}$  Pa value recorded for imidacloprid in the PPDB.) Our results reveal that the thermogravimetric method not only preempts the need for tedious quantitative analysis procedures, but can also calculate vapor pressures for other temperatures, which the traditional gas saturation method is unable to do. In conclusion, the isothermal thermogravimetry effusion method has a number of advantages for the determination of vapor pressure, including good speed, reduced labor requirements, lower cost, and easy set up.

**Key words:** vapor pressure, thermogravimetric analysis, volatilization rate, melting point, thermal stability

---

Accepted: July 15, 2019.

\* Corresponding author, E-mail: jenwen@tactri.gov.tw

<sup>1</sup> Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, Council of Agriculture, Taichung