

## 超声波溶剂扩散法制备单分散唑啶磺草胺纳米粉体

李战军, 杨明

武汉工业学院化学与环境过程系, 湖北武汉 (430023)

E-mail: [zhj\\_li@126.com](mailto:zhj_li@126.com)

**摘要:** 利用超声波分散技术, 制备了除草剂(唑啶磺草胺)纳米颗粒, 研究了分散介质, 表面活性剂的种类和浓度对粉体粒径分布和颗粒形貌的影响, 利用 SEM 表征颗粒形貌, 用 FTIR 研究唑啶磺草胺在超声作用下的化学稳定性。结果表明: 以  $0.2 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  唑啶磺草胺/二甲基甲酰胺溶液为分散相, 在超声功率  $0.2 \text{ kw}$  条件下, 当十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 质量浓度为  $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时, 制备的粉体大部分颗粒粒径在  $0.5\sim 1.5 \mu\text{m}$ , 呈较规则的片状。而当 CTAB 质量浓度减小到  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时, 制备的粉体粒径减小到  $0.1\sim 0.7 \mu\text{m}$ 。以 PVP 为稳定剂时, PVP 质量浓度为  $0.005 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时, 制备的唑啶磺草胺粉体粒径在  $0.1\sim 0.6 \mu\text{m}$ ; PVP 质量浓度增加到  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时, 制备的粉体粒径在  $50\sim 200 \text{ nm}$ , 呈近似球形。

**关键词:** 唑啶磺草胺; 微粉化; 超声波; 纳米颗粒; 除草剂

**中图分类号:** TQ021, R9

**文献标志码:** A

唑啶磺草胺 (Flumetsulam) (Fig.1), 又名阔草清 (Broad strike), 微溶于水 ( $5.65 \pm 0.01 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}7.0$ ), 不溶于稀酸 ( $49.1 \pm 0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} 2.5$ ), 易溶于二甲基甲酰胺 (DMF),  $25^\circ\text{C}$  溶解度达  $261.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 是美国陶氏益农公司九十年代初开发的高活性三唑并嘧啶磺酰胺类新除草剂中的第一个品种。唑啶磺草胺对哺乳类动物的急性毒性很低, 无皮肤敏感性, 对眼睛稍有点刺激性, 无慢性毒性及遗传毒性, 对野生动物与水生生物的毒性也很低, 是一种广谱性除草剂, 能防除大多数一年生及多年生阔叶杂草。可用于大豆、玉米、小麦与大麦、豌豆、苜蓿等。但唑啶磺草胺难溶于水, 主要以固体分散液的形式使用, 土壤残留对高粱, 向日葵, 亚麻以及西红柿、葱等蔬菜均有一定危害, 对土豆, 油菜、甜菜、甘蓝等危害严重, 不能种植<sup>[1,2]</sup>。这很有可能是因为唑啶磺草胺固体分散液粒度太大, 分布不均, 在土壤中形成局部的高浓度, 从而产生残留。如果将唑啶磺草胺微粉化, 制备成粒度分布均匀, 粒径在微米级或纳米级的超微粉, 则有可能使其在土壤中的分布更均匀, 缩短其降解的半衰期, 减小残留, 从而最大程度地减小对后茬作物的危害。

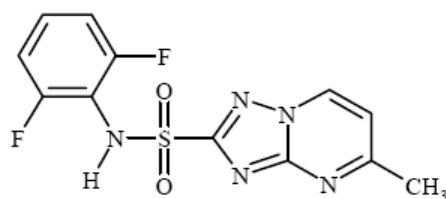


Fig.1 Chemical structure of flumetsulam

超声波是指频率范围在  $10 \text{ kHz}\sim 10^6 \text{ kHz}$  的机械波。近几年来, 超声波被广泛地应用于制备各种粉体材料<sup>[3]</sup>。它在液体中产生的空化效应能够产生超过  $1000$  个大气压的瞬时高压, 产生微射流冲击介质。这种特性被广泛应用于医学、生物、食品及化学化工领域。如超声破碎, 超声分散, 超声清洗, 以及超声化学反应。超声波在液体中最突出的应用是分散效应, 其中包括粉碎<sup>[4]</sup>、乳化<sup>[5]</sup>、雾化<sup>[6]</sup>等。另一方面, 药物的微粉化, 既通过运用高能球磨<sup>[7]</sup>, 气流粉碎<sup>[8]</sup>, 高压均质<sup>[9]</sup>, 喷雾干燥<sup>[10]</sup>, 超临界流体<sup>[11]</sup>等技术将药物加工成高附加值的微米级或纳米级超细微粉, 逐渐成为人们的研究热点。本文将超声波分散技术和表面活性剂对晶体生长的限制作用相结合, 利用药物在不同溶剂中的溶解性差异, 制备唑啶磺草胺纳米粉

体。

## 1. 材料与仪器

唑嘧璜草胺 (Flumetsulam, 郑州大学化学学院提供); 聚乙烯吡咯烷酮 K-30 (PVP), 分析纯, BASF 进口分装; CTAB, 二甲基甲酰胺 (DMF), 甲苯, 盐酸均为分析纯试剂。

100  $\mu\text{L}$  微量进样器 (上海安亭微样进样器厂); 超声波细胞粉碎机 (宁波新芝生物科技股份有限公司); TGL-16C 高速离心机 (上海安亭科学仪器厂); S-3000N 型扫描电子显微镜 (日本 HITACHI 公司); 330 型傅立叶红外光谱仪 (美国 Thermo 公司)。

## 2. 实验方法与原理

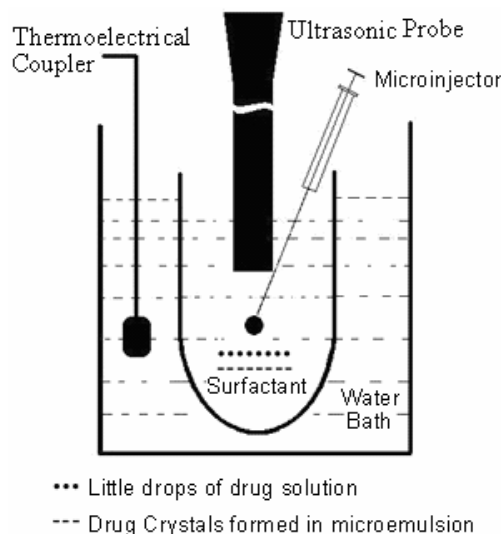


Fig.2 Ultrasonic Device

**2.1 实验方法** 将重结晶提纯的唑嘧璜草胺溶于 DMF 配成唑嘧璜草胺前驱体溶液作为分散相。配置 pH=2.5 的稀盐酸溶液或甲苯作为分散介质。将一定体积的分散介质放入超声装置 (Fig.2), 在一定功率超声场下, 用 100  $\mu\text{L}$  微量进样器将一定体积的分散相溶液加入到分散介质中, 继续超声一分钟, 10000 rpm 高速离心分离出唑嘧璜草胺超微粉体, 去上清液加少量分散介质溶液重复洗涤离心操作 3 次, 以除去唑嘧璜草胺颗粒表面吸附的表面活性剂, 50  $^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24 h。

**2.2 实验原理** 唑嘧璜草胺易溶于 DMF, 不溶于稀酸和甲苯。而 DMF 又可以溶于稀酸和甲苯。在一定功率超声场下, 用微量进样器将一定体积的唑嘧璜草胺溶液 (分散相) 加入到其不溶的分散介质中, 唑嘧璜草胺溶液因为超声波的作用而分散成大量的极小液滴, 小液滴在表面活性剂的稳定作用下, 形成较稳定的分散液, 由于 DMF 迅速扩散进入水相, 唑嘧璜草胺析出形成颗粒, 析出的唑嘧璜草胺颗粒因为表面活性剂的稳定作用而保持规则的形貌和较小的粒径。

## 3. 分析与表征

**3.1 形貌分析** 将制备的唑嘧璜草胺超微粉样品直接制样进行扫描电镜分析。

**3.2 化学稳定性分析** 采用溴化钾压片法测定唑嘧璜草胺原料和制备的纳米颗粒的傅立叶红外光谱, 通过比较超声波前后的唑嘧璜草胺的红外谱图的变化, 来研究唑嘧璜草胺在超

声条件下的稳定性。

**3.3 储藏稳定性分析** 将制备的唑嘧磺草胺固体分散液 (pH=2.5) 和经真空干燥的唑嘧磺草胺粉末在暗处室温储藏一定时间后, 进行相关表征, 研究其储藏稳定性。

## 4. 结果与讨论

### 4.1 分散介质对唑嘧磺草胺超微粉粒径和微观形貌的影响

由制备的粉体的 SEM 图 (Fig.3) 可知, 分散介质的种类对制备的粉体的粒径分布和微观形貌均有显著影响。当不用表面活性剂时, 无论以水还是以甲苯为分散介质, 都不能得到粒径分布均匀的粉体。以稀盐酸为分散介质得到的粉体呈无规则碎片状 (Fig.3,a), 粒径要小于以甲苯为分散介质制备的粉体, 但后者的形貌较规则, 有大量片状晶体产生, 小部分有规则六边形结构 (Fig.3,b)。但从减小颗粒粒径, 成本以及溶剂毒性考虑, 分散介质采用 pH=2.5 稀盐酸较好。

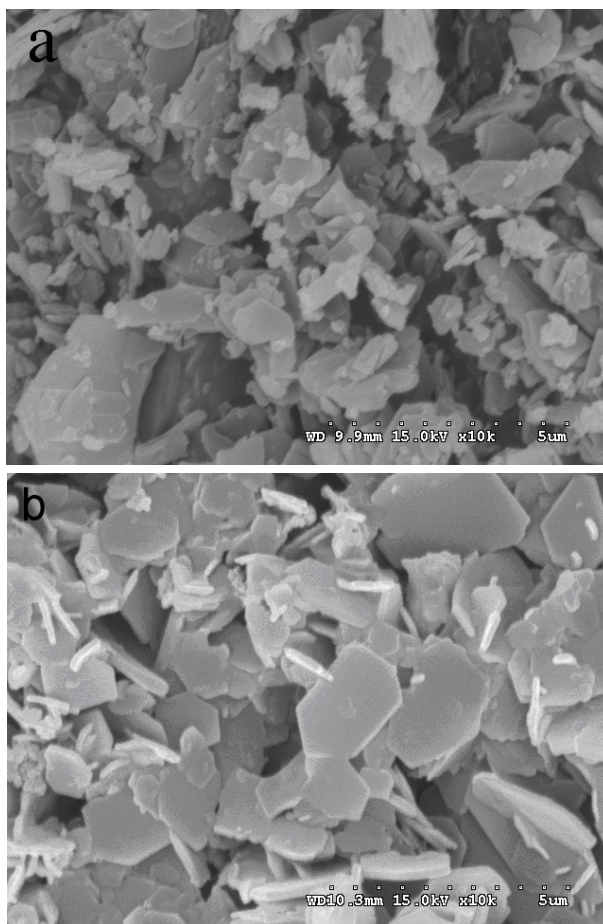


Fig.3 SEM of flumetsulam powder prepared by injecting 0.2 g·mL<sup>-1</sup> flumetsulam/DMF solution under 0.2 kw ultrasound into: (a), HCl solution(pH=2.5); (b),toluene.

### 4.2 CTAB 对唑嘧磺草胺颗粒形貌的影响

为了得到分布窄, 粒径足够小的粉体, 以 CTAB 的稀盐酸溶液 (pH=2.5) 为分散介质。CTAB 质量浓度为 50 mg·mL<sup>-1</sup> 时, 得到的是轻微浑浊的溶液。CTAB 质量浓度为 5 mg·mL<sup>-1</sup> 时, 制备的粉体大部分颗粒粒径在 0.5 ~1.5 $\mu$ m, 呈较规则的片状 (Fig.4,a)。而当 CTAB 质

量浓度减小到  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时, 制备的粉体粒径明显减小 ( $0.1 \sim 0.7 \mu\text{m}$ ), 但粒径形貌趋于不规则(Fig.4,b)。当 CTAB 质量浓度进一步减小时, 粉体粒径开始增大。这有可能是因为增大 CTAB 质量浓度时, CTAB 对唑嘧磺草胺的增溶作用趋于严重, 从而使唑嘧磺草胺的溶解度增大, 过饱和时发生重结晶, 粒径迅速增大。而当 CTAB 质量浓度减小时, CTAB 的增溶作用迅速减弱的同时, 对形成的粉体颗粒的稳定作用也同时减弱, 造成粉体粒径减小, 形貌趋于不规则。

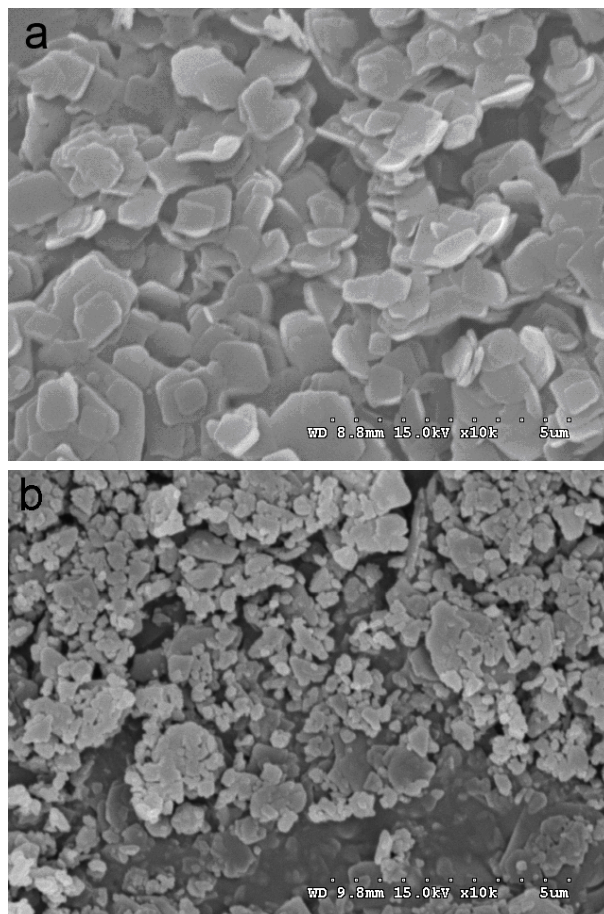


Fig.4 SEM of flumetsulam powder prepared by injecting  $0.2 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  flumetsulam/DMF solution under  $0.2 \text{ kw}$  ultrasound into: (a),  $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  CTAB solution( $\text{pH}=2.5$ ); (b),  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  CTAB solution( $\text{pH}=2.5$ ).

### 4.3 PVP 对唑嘧磺草胺颗粒形貌的影响

以 PVP 的稀盐酸溶液为分散介质 ( $\text{pH}=2.5$ ) 时, 得到了粒径更小, 分布更窄的唑嘧磺草胺粉体(Fig.5)。PVP 质量浓度为  $0.005 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时, 制备的唑嘧磺草胺粉体粒径在  $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ (Fig.5,a); PVP 质量浓度增加到  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时, 制备的粉体粒径在  $50 \sim 200 \text{ nm}$ , 呈近似球形(Fig.5,b); 而当 PVP 质量浓度增加到  $0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时, 发生明显的增溶现象, 只能得到稍浑浊的溶液。这进一步印证了表面活性剂浓度增高有利于得到粒径分布窄, 形貌规则的粉体, 而当表面活性剂浓度过小时, 不利于粉体的稳定。另外, PVP 较 CTAB 可以更有效地制备粒径小, 形貌规则的唑嘧磺草胺粉体颗粒。这有可能是由于 PVP 分子可以更好地在唑嘧磺草胺表面吸附, 从而得到更稳定的固液分散体系。

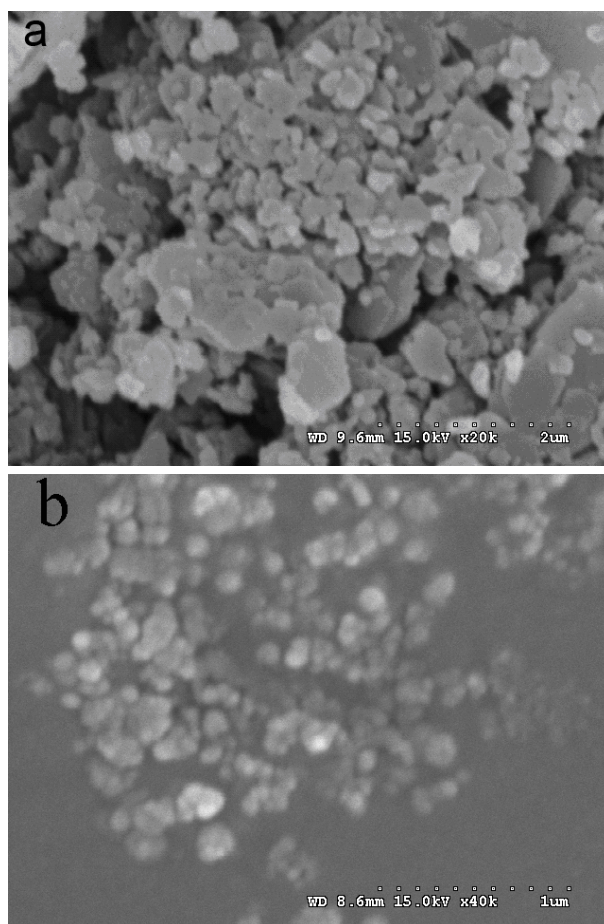


Fig.5 SEM of flumetsulam powder prepared by injecting 0.2 g·mL<sup>-1</sup> flumetsulam/DMF under 0.2 kw ultrasound into: (a),0.005 mg·mL<sup>-1</sup> PVP solution(pH=2.5); (b),0.05 mg·mL<sup>-1</sup> PVP solution(pH=2.5).

## 5. 结论

超声波法制备唑嘧磺草胺纳米粉体,方法简单,快捷,微观形貌规则,产品粒度小,分布窄。以 0.2 g·mL<sup>-1</sup> 唑嘧磺草胺/DMF 溶液为分散相,以 CTAB、PVP 的稀盐酸溶液 (pH=2.5) 为分散介质,超声功率为 0.2 kw 条件下制备了粒径在亚微米级、纳米级的唑嘧磺草胺单分散粉体。从而有希望通过调整唑嘧磺草胺的粒径来得到合适的药物降解速度,很有可能降低唑嘧磺草胺作为除草剂使用时在土壤中的残留,减轻或消除对后茬农作物的不利影响,有利于唑嘧磺草胺进一步深加工,制成高附加值的其他剂型。本文利用药物在不同溶剂中的溶解性差异,利用超声波的分散作用制备难溶物质的微米粉和纳米粉,方法简单,快捷,适用性广,可以方便地用于制备其它难溶或微溶的药物超微粉,具有很好的工业化前景。

## 参考文献

- [1] 黄春艳, 王宇, 陈铁保, 等. 唑嘧磺草胺土壤残留 12 个月对后茬作物的安全性[J]. 农药, 2005, 44 (9): 412-415.
- [2] Joel Felix., Douglas J. Doohan, Scott C. Ditmarsen, *et al.* Effect of flumetsulam plus clopyralid soil residues on potatoes (*Solanum tuberosum* L.), lima beans (*Phaseolus limensis*, L.) and snap beans (*Phaseolus vulgaris* L.) grown in rotation[J]. *Crop Protection*, 2005, 24:790-797.
- [3] 郭建辉, 张传福, 湛菁. 超声波在粉体材料制备中的应用[J]. 有色金属, 2001, 53 (3): 81-87.
- [4] L.F. Gaete-Garretón, Y.P. Vargas-Hernández, C. Velasquez-Lambert. Application of ultrasound in comminution[J]. *Ultrasonics*, 2000,(38): 345-352.
- [5] 殷年伟, 陈克强, 卢新安. 超声波无皂乳液制备 BA/AM/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (3): 216-223.
- [6] 张嘉琪, 郑嗣华, 黄积涛. 基于超声波雾化技术 TiO<sub>2</sub> 纳米膜制备及表征[J]. 无机材料学报, 2006, 21 (3): 719-724.
- [7] 曹龙奎, 张永明, 等. 胡萝卜超微粉制备技术的研究[J]. 农产品加工, 2005, (4): 12-14.
- [8] 杨明, 杨胜, 刘龙成, 等. 气流粉碎技术在中药精细加工中的应用[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(8): 509-511.
- [9] J. Hecq, M. Deleers, D. Fanara, *et al.* Preparation and characterization of nanocrystals for solubility and dissolution rate enhancement of nifedipine[J]. *Int J Pharm*, 2005, (299): 167-177.
- [10] Li Mu, More-Ming Teo, Hui-Zhong Ning, *et al.* Novel powder formulations for controlled delivery of poorly soluble anticancer drug: Application and investigation of TPGS and PEG in spray-dried particulate system[J]. *J Controlled Release*, 2005, (103): 565-575.
- [11] Pankaj P, Meziani M J, Desai T, *et al.* Nanosizing Drug Particles in Supercritical Fluid Processing[J]. *Am Chem Soc*, 2004, (126): 10842-10843.

## Preparation of monodisperse flumetsulam nanometer powder by ultrasonic solvent dispersion method

Li Zhanjun, Yang Ming

Department of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan, China (430023)

### Abstract

A kind of ultrasonic dispersion method was used to prepare flumetsulam nanoparticle. The effect of the kind of dispersion medium and surfactant on the particle size distribution and morphology were studied. SEM was used to study the morphology while FTIR was used to study the stability of flumetsulam under ultrasound. It confirmed that: 0.5 ~1.5  $\mu\text{m}$  flumetsulam powder with a regulate flake-like morphology could be prepared by ultrasound using 0.2  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  flumetsulam/dimethylformamide solution as dispersion phase and 5  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  hexadecyltrimethylammonium bromide(CTAB) aqueous solution(pH=2.5) as dispersion medium under 0.2 kw ultrasound, while 0.1~0.7  $\mu\text{m}$  flumetsulam powder when 0.05  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  CTAB aqueous solution was used. Nanoparticles of 0.1~0.6  $\mu\text{m}$  was prepared using 0.005  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  PVP aqueous solution(pH=2.5), and monodispersed spherical nanoparticles of 50~150nm flumetsulam could be prepared when PVP mass concentration increased to 0.05  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

**Keywords:** flumetsulam; micronization; ultrasound; nanoparticle; herbicide

**作者简介:** 李战军 (1982-), 硕士, 从事功能纳米材料的制备及应用研究。