

pH 值等因素对不同农药悬浮剂稳定性的影响

董立峰,李慧明,王 智*,张保华

(青岛农业大学 新农药创制研究所,山东 青岛 266109)

摘要:以实验室自制的 30% 戊唑醇·甲基硫菌灵和 40% 戊唑醇·多菌灵悬浮剂为对象,初步研究了 pH 值、温度、水质、研磨时间对农药悬浮剂粒子大小、粒度分布及悬浮率的影响,其中粒子大小、粒度分布分别以中位径和跨距 2 个指标来反映。结果表明,以上 4 种因素的变化对 30% 戊唑醇·甲基硫菌灵和 40% 戊唑醇·多菌灵悬浮剂的中位径影响均很小,但粒度分布和悬浮率均受到不同程度的影响。随着 pH 值的变化,2 种体系跨距波动的幅度并不明显,当 pH 值分别为 10、6 时,30% 戊唑醇·甲基硫菌灵和 40% 戊唑醇·多菌灵悬浮剂的悬浮率较低;随着贮存温度的升高,2 种悬浮剂的跨距均有所增大,悬浮率均降低;随着水质的改变,跨距差异均不大,悬浮率高低呈蒸馏水>超纯水>自来水的趋势,但差异不明显;随着研磨时间的延长,跨距均先显著降低随后趋于平缓,悬浮率则先升高后降低再升高,最后趋于平缓。

关键词:悬浮剂; pH 值; 温度; 水质; 研磨时间; 粒子大小; 粒度分布; 悬浮率

中图分类号: TQ450.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2013)02-0089-04

Impact of pH Value and Other Factors on Stability of Different Pesticide SC

DONG Li-feng, LI Hui-ming, WANG Zhi*, ZHANG Bao-hua

(Institute of Novel Pesticide R & D, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: This experiment studied the impact of pH, temperature, water quality and milling time on the particle size distribution and suspension percentage of different pesticide SC, including 30% tebuconazole·thiophanate-methyl SC and 40% tebuconazole·carbendazim SC, developed in the laboratory. Particle size and distribution were reflected by median-particle-size and span, respectively. The results showed that the impact of the factors above on the median-particle-size of the two SC was little, but they had a certain impact on the particle size distribution and suspension percentage. Along with the change of pH, fluctuation range of span was not obvious, but suspension percentage of two systems was lower when pH was 10 and 6, respectively; As the storage temperature increased, span of two systems had a trend of increasing, and suspension percentage reduced; With the change of water quality, span changed a little, and the trend of suspension percentage showed as distilled water>ultrapure water>tap water, but the difference was not obvious; With the extension of milling time, span first reduced significantly and subsequently leveled off, but suspension percentage rose obviously at first, then lowered, after that rose, and at last the trend was gentle.

Key words: suspension concentrate(SC); pH value; temperature; water quality; milling time; particle size; particle size distribution; suspension percentage

农药悬浮剂以其在药效、安全、经济等方面综合性能明显优于传统剂型的特点而成为备受人们青睐

的发展中的新剂型^[1-3]。目前,该剂型存在的最主要问题是贮存期间制剂的物理性能不稳定^[4-5]。一般

收稿日期:2012-07-13

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2012CQ015)

作者简介:董立峰(1986-),男,黑龙江集贤人,在读硕士研究生,研究方向:农药剂型。E-mail:mifengxiaoyu@126.com

*通讯作者:王 智(1957-),男,山东日照人,教授,主要从事农药剂型研究。E-mail:pp.zwang@gmail.com

来说,悬浮剂体系是否稳定取决于多种因素,如 pH 值、温度、水质、研磨时间、加工设备、研磨介质等。为此,以 30%戊唑醇·甲基硫菌灵和 40%戊唑醇·多菌灵 2 种悬浮剂为研究对象,在适当的条件下,通过改变悬浮剂加工过程中的 pH 值、水质、研磨时间以及贮存过程中的温度,初步研究了以上因素对悬浮剂体系中粒子大小、粒度分布及悬浮率的影响,以期为生产物理稳定性良好的悬浮剂提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 药剂与仪器

原药:97.7%戊唑醇原药(英文通用名:tebuconazole)、95%甲基硫菌灵原药(英文通用名:thiophanate-methyl)、97%多菌灵原药(英文通用名:carbendazim),均为山东华阳科技有限公司产品。

表面活性剂:烷基芳基聚氧丙烯聚氧乙烯醚农乳 33#(淄博巨丰乳化剂厂)、改性烷基萘磺酸盐 D1002(北京汉莫克化学技术有限公司)、有机磷酸酯类 TERSPERSE2208(亨斯迈有限公司)。

增稠剂:黄原胶(天津市广成化学试剂有限公司)、硅酸镁铝(济南莱恩化工有限责任公司)。

防冻剂:乙二醇(天津市富宇精细化工有限公司)、尿素(天津市广成化学试剂有限公司)。

消泡剂:CF-580(江苏长丰有机硅有限公司)、Tanaform S(拓纳上海贸易有限公司)。

主要仪器:JA5003N 型电子天平(上海精密科学仪器有限公司)、ISSMJ0.1-1 型立式砂磨机(沈阳化工研究院)、BT-9300H 型激光粒度分布仪(丹东百特仪器有限公司)、LC-10AT 高效液相色谱仪(日本岛津有限公司)、ZK-82B 型数显电热真空干燥箱(上海实验仪器有限公司)、冰箱(青岛海尔股份有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 悬浮剂样品的配制 (1)30%戊唑醇·甲基硫菌灵悬浮剂配方:将戊唑醇 20%、甲基硫菌灵 10%以及一定量的 D1002、农乳 33#、CF-580、乙二醇、黄原胶等混合均匀,得到粗样品后倒入砂磨机,首先预分散 10 min,添加一定量的锆珠进行研磨,经调制得到悬浮剂样品。(2)40%戊唑醇·多菌灵悬浮剂配方:将戊唑醇 30%、多菌灵 10%以及一定量的 TERSPERSE2208、Tanaform S、尿素、硅酸镁铝等混合均匀,得到粗样品后倒入砂磨机,首先预分散 10 min,添加一定量的锆珠进行研磨,经调制得到悬浮剂样品。

1.2.2 pH 值对悬浮剂稳定性的影响试验 在室温下,将 2 种粗样品分别用盐酸及氢氧化钠调节

pH 值至 2、4、6、8、10 后倒入砂磨机,预分散 10 min,添加一定量的锆珠研磨 1.5 h,经调制得到悬浮剂样品后,测定不同 pH 值下悬浮剂的粒子大小、粒度分布及悬浮率,每种样品重复测定 3 次。

1.2.3 研磨时间对悬浮剂稳定性的影响试验 将 2 种粗样品预分散 10 min 后,添加一定量的锆珠进行研磨,分别测定研磨时间为 0.5、0.75、1、1.25、1.5、2、2.5 h 时悬浮剂样品的粒子大小、粒度分布及悬浮率,每种样品重复测定 3 次。

1.2.4 温度对悬浮剂稳定性的影响试验 将 2 种粗样品预分散 10 min,加入一定量的锆珠研磨 1.5 h,然后将得到的 2 种悬浮剂分别在 -20、0、30、54 °C 条件下贮存 7 d,测定悬浮剂的粒子大小、粒度分布及悬浮率,每种样品重复测定 3 次。

1.2.5 水质对悬浮剂稳定性的影响试验 将自来水、蒸馏水及超纯水分别调制的粗样品倒入砂磨机,预分散 10 min 后加入一定量的锆珠研磨 1.5 h,将所得悬浮剂样品经冷、热贮 7 d,测定悬浮剂的粒子大小、粒度分布及悬浮率,每种样品重复测定 3 次。

1.2.6 粒子大小、粒度分布及悬浮率的测定方法 悬浮剂粒子大小和粒度分布的测定主要采用直接注射法^[6]。D₁₀:小于此粒径的颗粒占总量的 10%;D₅₀:也称中位径,小于此粒径的颗粒占总量的 50%,大于此粒径的颗粒也占 50%;D₉₀:小于此粒径的颗粒占总量的 90%。D₅₀越小,表明粒径越小。跨距^[7]=(D₉₀-D₁₀)/D₅₀,跨距越小,则粒度分布越集中。用中位径和跨距来整体评价粒度分布的好坏。

悬浮率的测定参考农药可湿性粉剂 GB/T 14825-1993 悬浮率的测定方法^[8]。

2 结果与分析

2.1 pH 值对悬浮剂稳定性的影响

按照胶体化学理论^[9],固体颗粒表面带一种电荷,与固体相接触的液体带有符号与之相反的电荷,故产生双电层。双电层的 Zeta 电势与体系的 pH 值有关^[10],悬浮液的 pH 值会影响双电层的厚度,改变颗粒的 Zeta 电势,影响静电排斥力,从而影响颗粒悬浮体系的稳定性。在不同 pH 值时,30%戊唑醇·甲基硫菌灵悬浮剂和 40%戊唑醇·多菌灵悬浮剂体系中粒子大小、粒度分布和悬浮率的变化规律如图 1-2 所示。图 1 表明:随着 pH 值的变化,2 个体系的中位径均无明显变化;跨距随着 pH 值的增加,有相似的变化趋势,表现为先降低后升高再降低,但波动幅度并不大。图 2 表明:在 pH 值 2~4 时,40%戊唑醇·多菌灵悬浮剂体系的悬浮

率变化较平缓,在 4~6 时呈明显下降趋势,在 6~10 时又呈明显上升趋势;而 30%戊唑醇·甲基硫菌灵悬浮剂体系的悬浮率在 pH 值 2~4 时呈下降趋势,随后处于平缓状态,在 6~10 时呈明显下降趋势。

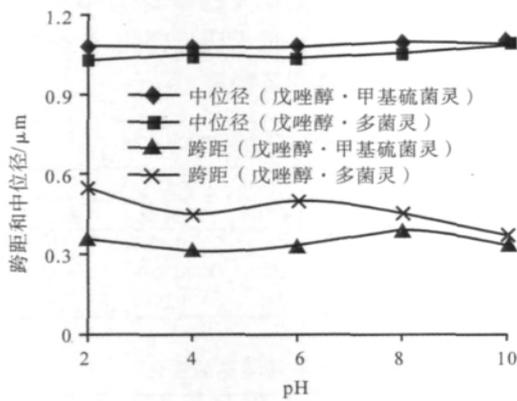


图 1 不同 pH 值下中位径和跨距的变化

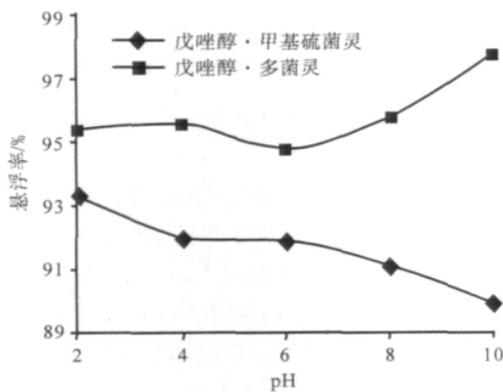


图 2 不同 pH 值下悬浮率的变化

2.2 研磨时间对悬浮剂稳定性的影响

研磨时间对粒子大小和粒度分布起着决定性作用,同时粒子大小和粒度分布对体系稳定性起着关键性作用。一般说来,固体颗粒越小,粒度分布越集中,体系越稳定;反之,体系越不稳定。在不同研磨时间条件下,30%戊唑醇·甲基硫菌灵悬浮剂和 40%戊唑醇·多菌灵悬浮剂体系中粒子大小、粒度分布及悬浮率的变化规律如图 3-4。图 3 表明:随着研磨时间的延长,2 种体系的中位径和跨距有相似的变化趋势。中位径均变化不大;跨距在 0.5~1 h 时均有显著的下陷趋势,在 1~2 h 时缓慢下降,最后趋于平缓。图 4 表明:随着研磨时间的增加,2 种体系的悬浮率仍有相似的变化趋势。在 0.5~1.25 h 时,悬浮率先显著升高,随后再降低;在 1.25~2 h 时,30%戊唑醇·甲基硫菌灵悬浮剂体系先急剧上升,然后趋于平缓,而 40%戊唑醇·多菌灵悬浮剂体系持续上升,在 2~2.5 h 内趋于平缓。

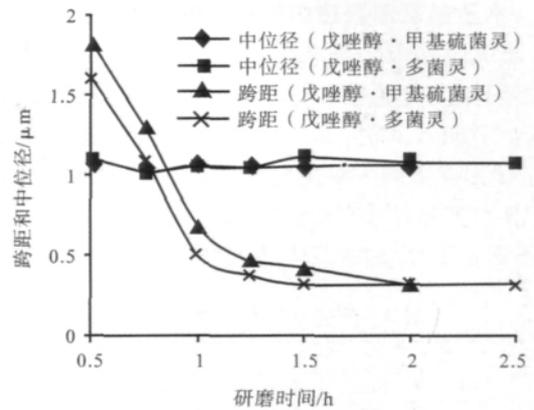


图 3 不同研磨时间下中位径和跨距的变化

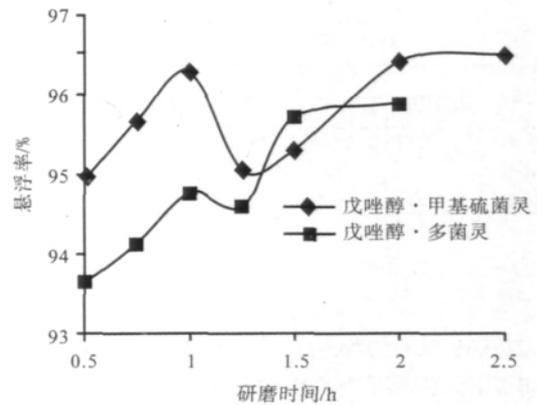


图 4 不同研磨时间下悬浮率的变化

2.3 温度对悬浮剂稳定性的影响

温度是影响悬浮剂物理稳定性的重要因素,不仅影响颗粒表面的电学性能,而且直接影响体系的分散性能和稳定性能。在温度不同、贮存时间相同(7 d)的条件下,30%戊唑醇·甲基硫菌灵悬浮剂和 40%戊唑醇·多菌灵悬浮剂体系中粒子大小、粒度分布及悬浮率的变化如表 1。由表 1 可知,在不同温度条件下贮存 7 d,2 种体系中位径波动幅度均很小;在 -20℃、0℃、30℃ 时跨距均稍微变大,54℃ 时有明显增大趋势;悬浮率均有所下降,54℃ 时有明显降低趋势,但仍保持在 90% 以上。

表 1 不同温度下 2 种体系中粒子大小、粒度分布及悬浮率的变化

温度/ ℃	30%戊唑醇·甲基硫菌灵			40%戊唑醇·多菌灵		
	中位径/ μm	跨距	悬浮率/ %	中位径/ μm	跨距	悬浮率/ %
-20	1.11	0.315	91.42	1.10	0.364	92.34
0	1.08	0.315	91.89	1.12	0.304	92.95
30	1.11	0.315	92.05	1.05	0.533	93.94
54	1.04	0.712	90.59	0.98	1.633	91.97
贮前	1.08	0.306	94.67	1.08	0.296	96.66

2.4 水质对悬浮剂稳定性的影响

水质也是影响悬浮剂体系物理稳定性的重要参数,不同硬度的水会影响体系的亲水亲油性,破坏其平衡。不同水质时,30%戊唑醇·甲基硫菌灵悬浮剂和 40%戊唑醇·多菌灵悬浮剂体系中粒子大小、粒度分布及悬浮率的变化如表 2—3。由表 2—3 可知,不同水质制备的 2 种悬浮剂,中位径、跨距均相

差不大,悬浮率高低有类似的变化:蒸馏水>超纯水>自来水,但差异不明显。

2 种悬浮剂经冷贮和热贮后,粒子大小、粒度分布及悬浮率的变化规律基本一致。冷贮后中位径变化均不明显,跨距呈稍微增大趋势,悬浮率有较小的降低趋势;热贮后中位径也无明显变化,但跨距有明显增大趋势,悬浮率也明显降低。

表 2 不同水质下 30%戊唑醇·甲基硫菌灵悬浮剂体系中粒子大小、粒度分布及悬浮率的变化

水质	贮前			冷贮 7 d			热贮 7 d		
	中位径/ μm	跨距	悬浮率/%	中位径/ μm	跨距	悬浮率/%	中位径/ μm	跨距	悬浮率/%
自来水	1.06	0.302	96.18	1.08	0.296	94.44	1.04	0.654	94.12
蒸馏水	1.08	0.324	97.01	1.07	0.374	95.64	1.05	0.663	93.98
超纯水	1.12	0.313	96.59	1.10	0.327	94.28	1.04	0.648	93.64

表 3 不同水质下 40%戊唑醇·多菌灵悬浮剂体系中粒子大小、粒度分布及悬浮率的变化

水质	贮前			冷贮 7 d			热贮 7 d		
	中位径/ μm	跨距	悬浮率/%	中位径/ μm	跨距	悬浮率/%	中位径/ μm	跨距	悬浮率/%
自来水	1.08	0.287	94.50	1.05	0.419	94.05	0.98	1.654	93.02
蒸馏水	1.08	0.296	96.90	1.05	0.419	95.48	0.97	1.639	94.99
超纯水	1.07	0.327	95.05	1.11	0.315	94.99	0.98	1.648	93.94

3 结论与讨论

农药悬浮剂的物理稳定性受温度、pH 值、水质及研磨时间等多种因素的影响。本试验发现,温度、pH 值及研磨时间对 30%戊唑醇·甲基硫菌灵和 40%戊唑醇·多菌灵悬浮剂的中位径影响不大,对跨距和悬浮率有较大的影响,但不同水质制得的悬浮剂差异较小,经过冷、热贮后变化趋势基本一致。与贮前相比,不同温度下贮存 7 d 后 2 种悬浮剂体系的跨距均有所增大,温度越高,跨距增大的趋势越明显;悬浮率均降低,温度越高,贮后悬浮率降低的趋势越明显。随着 pH 值的变化,2 种体系跨距波动的幅度不大,但其悬浮率在 pH 值分别为 10、6 时较低。随着研磨时间的延长,2 种体系的跨距均表现下降趋势,在 0.5~1 h 内,跨距显著降低,此后趋于平缓;30%戊唑醇·甲基硫菌灵和 40%戊唑醇·多菌灵悬浮剂的研磨时间分别为 1.5、2 h 时,悬浮率较高,之后亦趋于平缓。

粒子大小、粒度分布与制剂的物理稳定性密切相关,平均粒径越小,粒度分布越窄,制剂越不容易分层,体系的稳定性越高。温度的变化会改变体系中颗粒运动的剧烈程度,温度越高,体系越不稳定,颗粒运动越剧烈,以至于相互碰撞,导致颗粒聚结变大,与贮前相比跨距增大,悬浮率有所降低。悬浮液的 pH 值以及体系的无机盐含量均会影响双电层厚度,改变颗粒的 Zeta 电势,影响静电排斥力,从而影响颗粒体系的稳定性^[11]。研磨时间对粒子大小和粒度分布起着决定性作用。水质对体系稳定性也有一定的影响,不

同水质含有不同的电解质,生产中使用哪种水质还需要根据实际情况来确定。

本试验初步研究了温度、pH 值、水质及研磨时间对粒子大小、粒度分布及悬浮率的影响,研究结果还不足以代表所有水悬浮剂粒子大小、粒度分布及悬浮率的变化规律,存在一定的局限性,但为研究物理稳定性良好的悬浮剂提供了一定的科学依据。

参考文献:

- [1] 刘步林. 农药剂型加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998:301.
- [2] 齐晓平. 农药悬浮剂的优势及制剂技术[J]. 现代农业科技,2012(7):193.
- [3] 王军,刘大勇,许培援. 农药微乳剂型的研究进展[J]. 河南农业科学,2005(6):9-14.
- [4] 黄启良,李风敏,袁会珠,等. 颗粒粒径和粒谱对悬浮剂贮存物理稳定性影响研究[J]. 农药学报,2001,3(2):77-80.
- [5] 成家壮. 农药悬浮剂物理稳定性的控制[J]. 广州化工,2006,34(6):4-5.
- [6] 时均,袁权,高从开. 膜科学技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001:638-648.
- [7] 李继成. 剪切转速、时间和乳化剂含量对水乳剂粒度分布的影响[J]. 世界农药,2011,33(3):53-57.
- [8] 中化化工标准化研究所. GB/T 14825-1993 农药标准汇编[S]. 北京:中国标准出版社,2006:265-268.
- [9] 姚允斌,袁祖楠. 胶体与表面化学导论[M]. 天津:南开大学出版社,1988.
- [10] 赵九蓬,李焱,韩杰才. pH 值对 BaTiO₃ 水悬浮液性质的影响[J]. 功能材料,2000,31(3):330,336.
- [11] 薛背背. 氟铃脲水悬浮剂的制备及稳定性研究[D]. 泰安:山东农业大学,2011:14.