

• 研究简报 •

## 10% 溴虫腈水乳剂配方研究

谭玉荣, 庞民好, 张金林, 赤国彤\*

(河北农业大学 植物保护学院, 河北省农作物病虫害生物防治工程技术研究中心, 河北 保定 071001)

**摘要:** 采用相转移法, 通过对溶剂及表面活性剂的筛选和配伍, 确定了 10% 溴虫腈水乳剂的最优配方: 溴虫腈质量分数为 10%; 溶剂甲苯质量分数为 22.8%; 表面活性剂 EL-4Q Span-80 和农乳 500<sup>#</sup> 以质量比 16:3:1 复配, 总质量分数为 10%; 蒸馏水质量分数为 56.7%。用上述配方所制备的 10% 溴虫腈水乳剂各项指标合格, 并且经常温、热贮 (54℃ ± 2℃) 80 d 未出现析油、分层现象, 所制备的制剂黏度小、倾倒性佳, 利于分装。

**关键词:** 溴虫腈; 水乳剂; 配方筛选

中图分类号: TQ450.62

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2007)04-0423-04

## Study on Formulation of Chlorfenapyr 10% EW

TAN Yu-rong PANG Min-hao ZHANG Jin-lin CHIGuo-tong\*

(College of Plant Protection, Agricultural University of Hebei, The Biological Control Center of Plant Diseases and Pests of Hebei Province, Baoding 071001, Hebei Province, China)

**Abstract** The optimum formulation of 10% chlorfenapyr emulsion in water (EW) was developed by the phase transfer method through the screening of the solvent and surfactant. The optimum solvent was 22.8% toluene. The proportion of the mixture of surfactant EL-4Q, Span-80 and 500<sup>#</sup>, was 16:3:1 (m/m), which totally occupied 10% weight of the formulation. The other component was distilled water, which was 56.7% of the formulation. Made by the above formulation, the indexes of the chlorfenapyr EW was up to grade. The formulation had been stored at normal temperature or (54 ± 2) °C for 80 days without oil and layer separation. The viscosity of the formulation was low, which makes it easier to pour out and sub-package.

**Key words** chlorfenapyr emulsion in water formulation selection

溴虫腈 (chlorfenapyr) 商品名除尽, 是由美国氰胺公司开发的一种含有三氟甲基吡咯结构的杀虫剂, 其作用机制独特<sup>[1]</sup>, 可有效防治小菜蛾 *Plutella xylostella*、甜菜叶蛾 *Spodoptera exigua*、甘蓝夜蛾 *Mamestra brassicae*、菜蚜 *Brevicoryne brassicae* 等害虫, 对抗氨基甲酸酯、有机磷和拟除虫菊酯类杀虫剂的害虫和害螨具有较高的防效,

尤其对抗性甜菜夜蛾和小菜蛾防效突出<sup>[2]</sup>, 因而具有广阔的市场前景。目前已有关于溴虫腈悬浮剂、可湿性粉剂、微乳剂和乳油等剂型的研究报道, 但尚未见关于溴虫腈水乳剂的报道。农药水乳剂 (EW) 是目前国内外主要发展剂型之一<sup>[3]</sup>。溴虫腈难溶于水 (25℃时溶解度为 200 mg/L), 易溶于甲苯、二甲苯、二甲基甲酰胺 (DMF) 等有机溶

收稿日期: 2007-06-29; 修回日期: 2007-10-11.

作者简介: 谭玉荣 (1981-), 女, 硕士研究生; \* 通讯作者 (Author for correspondence): 赤国彤 (1957-), 男, 河北安新人, 硕士, 研究员, 主要从事农药剂型加工原理研究. 联系电话: 0312-7528173; E-mail: chiguotong@126.com

基金项目: 粮食丰产科技工程项目 (2004BA520A07).

剂,具备加工成水乳剂的可能性。笔者将对溴虫腈水乳剂配方的初步探索结果简报如下。

## 1 材料与方法

### 1.1 药剂及试剂

95% 溴虫腈 (chlorfenapyr)原药、10% 除尽悬浮剂 (SC) (有效成分: 溴虫腈), 均为氰胺中国有限公司产品。非离子型表面活性剂: 辛基酚聚氧乙烯醚 (NP-10 NP-15), 苯乙基苯酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚 160<sup>#</sup> (EPE)、160<sup>#</sup> (PEP), 吐温-20 吐温-40 失水山梨醇油酸单酯类 (Span-80 Span-20 及 Span-40), 蓖麻油聚氧乙烯醚 (EL-40), 以及离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钙 (500<sup>#</sup>), 均购自辽宁奥克化学集团有限公司。有机溶剂甲苯等均作为化学纯。

### 1.2 主要仪器

高速分散匀质机 (上海标本模型厂)、超声波清洗机 (上海新芝生物技术研究所)、NDJ-1 型旋转黏度计 (上海精科实业有限公司)、Agilent Technologies 1200 型高效液相色谱仪 (美国安捷伦公司)。

### 1.3 水乳剂配制方法——相转移法<sup>[4]</sup>

在室温下将一定量的原药溶于有机溶剂中,加入经超声波充分混匀的乳化剂,再充分混匀即为油相。于 5 000 r/min 高速匀质搅拌下滴加水相,滴毕搅拌 20 min 即得到水乳剂。

### 1.4 水乳剂理化性能测定

乳液稳定性、冷贮和热贮稳定性测定参考《农药剂型加工技术》<sup>[5]</sup>中乳油的质量标准及检测方法。

### 1.5 10% 溴虫腈水乳剂中溴虫腈含量测定

采用高效液相色谱法测定。色谱条件: 流动相甲醇-水 = 85:15 (体积比), 流速 1.0 mL/min 检测波长 261 nm, 进样量 5  $\mu$ L。

### 1.6 10% 溴虫腈水乳剂对小菜蛾和甜菜夜蛾的室内毒力测定

1.6.1 供试虫源 小菜蛾 *P. xylosteella* 和甜菜叶蛾 *S. exigua* 均采用人工饲料室内饲养,取 3 龄幼虫供试。

1.6.2 室内毒力测定 采用浸渍法<sup>[6]</sup>,于室温下进行,4次重复,以清水为对照,求出毒力回归方程和 LC<sub>50</sub>值。

## 2 结果与分析

### 2.1 溶剂体系的确定

选择合适的溶剂是成功制备溴虫腈水乳剂的前提。笔者对多种有机溶剂进行了筛选,结果表明,环己烷、正辛醇、正丁醇、石油醚对原药的溶解性差,甲苯、丙酮、二甲基甲酰胺、四氢呋喃则有很好的溶解性。以质量分数为 10% 的 160<sup>#</sup> 为固定组分制备相应体系的水乳剂,置于 30℃ 下贮藏,考察溶剂对水乳剂稳定性的影响。结果表明只有用甲苯作溶剂时能制备出水乳剂,且制剂具有一定的稳定性。

乳状液的分层和沉降速度与两相间的密度差有关<sup>[7]</sup>,因此应尽量使油相和水相的密度相匹配,以减少和防止分层。本试验选择溴虫腈甲苯溶液的浓度为 300 mg/g (0℃ 下  $\rho = 1.0030$  g/mL, 40℃ 下  $\rho = 0.9900$  g/mL), 与水的密度较为接近 (0℃ 下  $\rho_k = 0.9998$  g/mL, 40℃ 下  $\rho_k = 0.9922$  g/mL)。

### 2.2 乳化剂的选择

2.2.1 初筛 已有的研究表明<sup>[8]</sup>,将亲水亲油平衡 (HLB) 值小的乳化剂和 HLB 值大的乳化剂混配使用,比单一乳化剂更容易达到理想效果,因此在本研究中只进行混合乳化剂的筛选。试验发现,10% 溴虫腈水乳剂配制的难点是高温下其中的小油滴容易发生聚并、破乳,从而导致清油层的出现,因此以清油层出现与否作为混合乳化剂筛选的指标。

将亲水和亲油的乳化剂以 3:1 (质量比) 混合、总质量分数为 10% 时,对所制备的水乳剂进行热贮稳定性测定 (14 d)。结果表明,离子型乳化剂 500<sup>#</sup> 与非离子型乳化剂混合制备的水乳剂均在几个小时内出现了清油层,14 d 内未出现清油层的只有用 EL-40/Span-80 组合制备的水乳剂,但其出现了析水分层现象。因此进一步对该组合中 EL-40 和 Span-80 的比例进行了优化调整。

2.2.2 混合乳化剂配比的优化 将 EL-40 和 Span-80 分别以不同比例混合后制备水乳剂,测定各水乳剂体系的物理性状,结果见表 1。其中配方 A2 200 倍稀释液常温放置 20 min 出现了溴虫腈结晶,其余各项指标均合格;配方 A1、A3、A4 热贮后有水析出且稀释稳定性差;配方 A5~A6 热贮后有油析出,并随混合乳化剂中亲油性成分比例增大,析油量增加。为解决配方 A2 稀释稳定性问

题, 笔者又添加了第三种表面活性剂农乳 500<sup>#</sup>。

固定 EL-40 的比例, 调整 Span-80 与农乳 500<sup>#</sup> 的比例, 结果 (表 2) 发现, 加入少量低 HLB 值的离子型乳化剂农乳 500<sup>#</sup> 可改善配方 A2 的稀释稳定性和乳化分散性, 所得配方 C3 和 C4 200 倍稀释

液常温放置 120 min 未见溴虫腈晶体析出。由表 2 可知, 随着离子型乳化剂加入量的增大, 制剂的稀释稳定性和乳化分散性提高, 而热贮稳定性下降, 出现清油层。综合各指标, 确定农乳 500<sup>#</sup> 最适用量为质量分数 0.5% (配方 C3)。

表 1 乳化剂不同配比 (HLB 值不同) 对溴虫腈水乳剂物理稳定性的影响

Table 1 The effect of different HLB on the physical stability of chlorfenapyr EW

非离子型表面活性剂 Non ionic surfactant	配方 Formula	HLB 值 HLB Value	热贮物理稳定性 (54℃ ± 2℃, 14 d) Physical stability after 14 d storage at (54 ± 2) °C	冷贮稳定性 Stability days after cold storage at - 4 °C /d	分散性 Dispersion	稀释稳定时间 Dilution stability time/min
EL-40: Span-80	A1	13.93	析水 Water separation (4.4%)	> 14	++	5
	A2	12.86	好 Good	> 14	++	10
	A3	11.83	析水 Water separation (8.0%)	> 14	++	20
	A4	10.72	析水 Water separation (15.4%)	-	++	20
	A5	9.65	析油 Oil separation (8.3%)	-	++	-
	A6	8.58	析油 Oil separation (10.2%)	-	++	-

注: “++”: 搅拌分散。Note: “++”: Dispensing by mixing round.

表 2 农乳 500<sup>#</sup> 所占比例对溴虫腈水乳剂物理稳定性的影响

Table 2 The effect of ratio of calcium dodecylbenzene sulfonate on the physical stability of chlorfenapyr EW

配方 Formulation	EL-40 (%, m/m)	Span-80 (%, m/m)	500 <sup>#</sup> (%, m/m)	稀释稳定时间 Dilution stability time/min	分散性 Dispersion	热贮物理稳定性 (54℃ ± 2℃, 14 d) Physical stability after 14 d storage at (54 ± 2) °C
C1	8	1.9	0.1	5	+++	好 Good
C2	8	1.7	0.3	30	+++	好 Good
C3	8	1.5	0.5	> 120	+++	好 Good
C4	8	1.0	1.0	> 120	+++	析油 Oil separation (8%)
C5	8	0.5	1.5	45	+++	析油 Oil separation (20.6%)

注: “+++”: 自动分散。Note: “+++”: Spontaneous dispensing.

2.2.3 乳化剂用量选择 将配方 C3 中乳化剂 EL-40、Span-80 和 500<sup>#</sup> 的比例固定为质量比 16:3:1, 逐渐降低总乳化剂的质量分数为 10%、8%、6%、4%、2%。结果表明, 随着乳化剂用量的减少, 制剂的稀释稳定性和冷贮稳定性下降; 当其质量分数降到 6% 时, 热贮即有清油层出现。综合考虑各项指标, 乳化剂用量以质量分数 10% 为宜。以此确定 10% 溴虫腈水乳剂的配方 (按质量分数计) 为: 溴虫腈 10% (折百)、甲苯 22.8%、EL-40 8%、Span-80 1.5%、500<sup>#</sup> 0.5%、蒸馏水 56.7%。

### 2.3 水质对制剂热贮稳定性的影响

水质会影响水乳剂的贮藏稳定性。本试验分别采用蒸馏水、自来水、去离子水、342 mg/L 和 1 000 mg/L 硬水均能配制出外观合格的制剂, 但用自来水和 342 mg/L、1 000 mg/L 硬水配制的水乳剂在高温下容易出现絮状沉淀。由于溴虫腈水乳剂对水质比较敏感, 因此在生产过程中应选择蒸馏水或去离子水配制。经高效液相色谱检测, 用去离子水和蒸馏水配制的 10% 溴虫腈水乳剂, 热贮 14 d 后溴虫腈分解率为 1.05% 和 1.07%,

稳定性合格。

#### 2.4 10% 溴虫腈水乳剂的质量技术指标

根据上述优选配方配制的制剂,经高效液相色谱测定其溴虫腈含量和热贮后溴虫腈的分解率分别为 10.02% 和 1.07%,达到要求,其热贮稳定性、稀释稳定性、乳化分散性、冷贮稳定性等各项指标也均合格。该水乳剂经常温、热贮 80 d 未出现析油、析水和分层现象,且制剂黏度小、倾倒性佳,利于分装。

#### 2.5 10% 溴虫腈水乳剂对甜菜夜蛾和小菜蛾的室内毒力测定

使用自制的 10% 溴虫腈水乳剂和市售的 10% 除尽悬浮剂对小菜蛾和甜菜夜蛾进行室内毒力测定。结果表明,溴虫腈水乳剂对小菜蛾和甜菜夜蛾的毒力回归方程分别为  $Y = 3.595 + 4.528x$ 、 $Y = 3.522 + 2.837x$ ,  $LC_{50}$  值分别为 2.04 mg/L 和 3.32 mg/L。市售 10% 除尽悬浮剂对小菜蛾和甜菜夜蛾的毒力回归方程分别为  $Y = 4.031 + 4.528x$ 、 $Y = 2.409 + 3.595x$ ,  $LC_{50}$  值分别为 2.90 mg/L 和 5.26 mg/L。二者毒力相当。

### 3 讨论

水乳剂配制的关键是乳化剂的选择<sup>[5]</sup>,其影响着制剂的物理化学性质。本研究发现,一定范围内,混合乳化剂的 HLB 值越低,水乳剂的热贮稳定性越差。因为当乳化剂分布于油水界面时,HLB 值小,则亲油性乳化剂的比例大,来自油相的拉力大于来自水相的拉力,当液滴碰撞时,乳化剂分子易被挤入油相中,界面膜强度下降,导致液滴聚并出现清油层<sup>[9]</sup>。对于 10% 溴虫腈-甲苯水乳剂体系,HLB 值在 12.8 为宜。据程敬丽等<sup>[10]</sup>的研究结果,使用能提供较高机械能的设备制备的乳状液较稳定,所以本研究选用了高速分散均质机。研究发现,加入少量低 HLB 值的农乳 500# 可改善溴虫腈水乳剂的稀释液稳定性。因为当混合乳化剂亲水性较强时,会增加甲苯在水中的溶解度,从而使溴虫腈晶体析出,加入少量低 HLB 值的乳化剂以降低混合乳化剂的亲水性,降低甲苯

在水中的溶解度,则可在一定程度上增强乳液的稳定性;但是过量加入则会使水乳剂的热贮稳定性下降。

### 参考文献:

- [1] XU Yi-gang(徐亦钢), ZHU Zhong-lin(朱忠林), HAN Zhi-hua(韩志华), et al 10% 溴虫腈悬浮剂对野鸭繁殖能力的影响[J]. Chin J Pestic Sci(农药学报), 2004, 6(4): 62-66.
- [2] XU Shang-cheng(徐尚成), JIANG Mu-geng(蒋木庚). 吡咯类农药活性化合物的研究进展[J]. Chin J Pestic Sci(农药学报), 2002, 4(2): 5-6.
- [3] LING Shi-hai(凌星海). 浅谈我国农药水性化剂型的开发[J]. Anhui Chemical Industry(安徽化工), 2005, 38(1): 40-42.
- [4] SHI Jun(时均), YUAN Quan(袁权), GAO Cong-kai(高从开). Film Science and Technology Handbook[膜科学技术手册(第一版)] [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001: 638-648.
- [5] LIU Bu-lin(刘步林). Process Technology of Pesticide Formulation[农药剂型加工技术(第二版)] [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1998: 417.
- [6] YIN Ke-suo(尹可锁), WU Wen-wei(吴文伟), HE Cheng-xing(何成兴), et al 5种杀虫剂对甘蓝蚜的毒杀作用及对蚜茧蜂的影响[J]. Plant Protection(植物保护), 2005, 31(6): 84.
- [7] LIANG Wen-ping(梁文平). Emulsion Science and Technology(乳状液科学与技术基础) [M]. Beijing(北京): Science and Education Press(科学教育出版社), 2001: 85-86.
- [8] ELWORTHY P H, FLORENCE A T, ROGERS J A. Stabilization of Oil-in-Water Emulsions by Nonionic Detergents VI The Effect of a Long-chain Alcohol on Stability[J]. Colloid Interface Sci. 1974, 35(1): 34-40.
- [9] REN Zhi(任智), CHEN Zhi-rong(陈志荣), LV De-wei(吕德伟). 非离子活性剂乳液稳定性 HLB 规则研究[J]. J Zhejiang Univ(Engineering Science)(浙江大学学报,工学版), 2001, 35(5): 472-475.
- [10] CHENG Jing-li(程敬丽), ZHU Jin-wen(朱金文), WEI Fang-lin(魏方林). 机械能和界面张力在农药水乳剂制备中的作用机理研究[J]. Chin J Pestic Sci(农药学报), 2004, 6(2): 62-67.

(Ed. TANG J)