

· 研究论文 ·

# 毒死蜱微乳液拟三元相图影响因素研究

李丽芳<sup>1,2,a</sup>, 王开运<sup>\* 2,b</sup>, 宋东升<sup>1</sup>, 孙绪兵<sup>1</sup>, 李波<sup>1</sup>

(1. 山东华阳农药化工集团股份有限公司 博士后工作站, 山东 瓷窑 271411  
2. 山东农业大学 a 化学与材料科学学院, b 植物保护学院, 山东 泰安 271018)

**摘要:** 为考察各因素对毒死蜱微乳液形成规律的影响, 系统研究了助表面活性剂直链醇碳链长度、毒死蜱溶液(油相)含量、油相中毒死蜱的含量、温度及水质对表面活性剂直链醇/毒死蜱溶液/水体系拟三元相图的影响规律。结果表明: 非离子型表面活性剂 TX-10 可单独使用以形成微乳液或液晶, 无需直链醇的作用; TX-10 与阴离子型表面活性剂农乳 500# 复配使用可提高乳化效果, 两者最佳配比为 1:1(质量比); 油相含量增加, 微乳液区面积明显减小, 乳状液区面积明显增大; 油相中毒死蜱含量增加, 微乳液区面积略有减小, 液晶区面积明显增大; 实验温度升高, 水硬度增加, 微乳液和液晶区面积都略有减小, 但影响不大。

**关键词:** 农药; 毒死蜱; 微乳液; 拟三元相图

中图分类号: TQ450.6 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2007)02-0172-06

## Study on the Effects of Chlorpyrifos Microemulsion on Pseudo-ternary Phase Diagram

LILIFANG<sup>1,2,a</sup>, WANG Kaiyun<sup>\* 2,b</sup>, SONG Dong-Sheng<sup>1</sup>, SUN Xu-bing<sup>1</sup>, LI Bo<sup>1</sup>

(1. Shandong Huayang Pesticide Chemical Industry Group Co., Ltd., Ciyao 271411 Shandong Province, China  
2 a. College of Chemistry and Material Science, b. College of Plant Protection,  
Shandong Agricultural University, Tai'an 271018 Shandong Province, China)

**Abstract** The effect of hydrocarbon chain of co-surfactant chlorpyrifos solution (oil phase) content, chlorpyrifos content in oil, temperature and water hardness were investigated by surfactant/cosurfactant/oil/water pseudo-ternary phase diagram to evaluate the factor effect in forming chlorpyrifos microemulsion. It was found that TX-10 could form microemulsion or liquid crystal phase without the assistant of co-surfactant. The emulsifying effect can be enforced by mixing TX-10 with anion surfactant 500#, with optimum ratio of 1:1 (m/m). Pseudo-ternary phase diagram of the mixing TX-10/500# surfactant system revealed that the area of microemulsion was decreased distinctly with the increasing of oil phase, but affected slightly by the content of raw chlorpyrifos in oil phase, experiment temperature and water hardness.

**Key words** pesticide; chlorpyrifos; microemulsion; pseudo-ternary phase diagram

收稿日期: 2006-12-21 修回日期: 2007-04-16

作者简介: 李丽芳 (1968-), 女, 山东莱芜人, 博士, 副教授, 从事胶体分散体系及水基农药制剂研究, 联系电话: 0538-8248520 E-mail: fangli@sdau.edu.cn \* 通讯作者 (Author for correspondence): 王开运 (1954-), 男, 山东滕州人, 教授, 博士生导师, 主要从事农药毒理学研究, 联系电话: 0538-8242345 E-mail: kywang@sdau.edu.cn

农药微乳液是在表面活性剂和助表面活性剂作用下,将农药原油或原药溶液分散于水中所形成的热力学稳定、各相同性、外观透明或半透明的分散体系。微乳剂即是根据微乳液组成确定的农药制剂。

农药微乳液油相复杂多样,可供选择的表面活性剂种类繁多,表面活性剂的化学结构与其乳化能力之间关系亦极为复杂,使得其制备缺乏统一的规律。迄今为止,微乳液的制备大都是依靠一些经验和半经验的方法,如亲水-亲油平衡值(HLB)法<sup>[11]</sup>、相转化温度(PII)法、乳液转点(EIP)法和内聚能(CER)法<sup>[12]</sup>等。这些方法都是以高纯度的表面活性剂作为研究体系,与工业中实际应用的表面活性剂不同,研究结果往往相差较大。

目前国内外对微乳剂的研究主要集中在其配方组成和田间药效上<sup>[2~6]</sup>,且配方组成大都申报为专利形式<sup>[7~10]</sup>,对微乳液的系统性、基础性理论研究尚处于探索阶段。路福绥等曾采用相图法研究了氟戊菊酯<sup>[11]</sup>和高效氯氟菊酯<sup>[12~14]</sup>微乳液体系的影响因素,使用的是十二烷基苯磺酸盐和苯乙烯苯酚聚氧乙烯醚混合表面活性剂。对其他农药和表面活性剂体系的研究较少<sup>[15~18]</sup>。鉴于农药微乳液体系的复杂性,有必要对其组成及影响因素进行系统研究。笔者选择 TX-10 和农乳 500# 作为表面活性剂,采用拟三元相图法系统研究了毒死蜥微乳液的影响因素,并对各影响因子的作用机理进行了探讨,以期对微乳剂的配方筛选提供帮助。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与材料

BS210S型电子天平(西德赛多利斯);HK-2A型超级恒温水浴(南京大学应用物理研究所);JBZ-14H型磁力搅拌器(上海大中分析仪器厂)。

95%的毒死蜥(chlorpyrifos)原药(山东华阳农药化工集团股份有限公司产品,配成二甲苯溶液使用,以下简称毒死蜥溶液);非离子型表面活性剂 TX-10 和阴离子型表面活性剂农乳 500#(江苏钟山化工二厂);其余试剂均为分析纯。

### 1.2 实验方法

1.2.1 毒死蜥溶液/直链醇+TX-10/水体系拟三元相图的绘制 恒温 25℃条件下,分别将 TX-10 与助表面活性剂(正丁醇、正戊醇、正己醇和正庚醇)按 10:0.9:1.8:2……1:9.0:10 的比例(质量

比,下同)加入到具塞比色管中,以有效成分质量分数(下同)为 50% 的毒死蜥溶液为油相,固定表面活性剂与助表面活性剂总质量与毒死蜥溶液的质量比为 3:2。磁力搅拌下逐滴加入去离子水,记录水的质量分数和相型变化。分别以 TX-10+油、醇+油和水各为一相,绘制拟三元相图。偏光镜下观察液晶相特有的彩色条纹以帮助确定液晶区。

1.2.2 油相含量、油相中毒死蜥含量及水质对拟三元相图的影响 恒温 25℃条件下,将农乳 500# 与 TX-10 分别按照 10:0.9:1.8:2……1:9.0:10 的比例混合,加入到具塞比色管中,以 50% 毒死蜥溶液为油相,恒定表面活性剂总质量与毒死蜥溶液的质量比分别为 1:1.1:1.5:1.3。磁力搅拌下逐滴加入去离子水,记录相型变化。分别以农乳 500#+油、TX-10+油以及水各为一相,绘制拟三元相图,考察油相含量对相图的影响。

以有效成分质量分数为 60% 的毒死蜥溶液为油相,恒定油相与表面活性剂的质量比为 1:1,改变油相中毒死蜥的含量,恒温 25℃下作毒死蜥溶液/TX-10+农乳 500#/水体系拟三元相图,研究油相中毒死蜥含量变化对相图的影响。

将温度分别设定为 10℃、40℃、60℃,作 50% 毒死蜥溶液/TX-10+农乳 500#/水体系拟三元相图,研究温度变化对相图的影响。

恒温 25℃下,用标准硬水(硬度为 342 mg/L)作 50% 毒死蜥溶液/TX-10+农乳 500#/水体系拟三元相图,与其他水质下的相图比较,研究水质变化对相图的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 直链醇对微乳液拟三元相图的影响规律

助表面活性剂具有降低微乳液界面膜刚性、改善流动性、调节表面活性剂 HLB 值的作用,使微乳液易于形成。助表面活性剂直链醇与 TX-10 的作用结果如图 1 所示,从中可以看出:

1) 微乳液和液晶相一般出现在低醇含量区域,单独的 TX-10 即可形成微乳液或液晶,不需要直链醇作助表面活性剂。

2) 当直链醇质量分数较低[即醇/(醇+TX-10)小于 20%]、低含水量时易出现液晶相;当醇的质量分数在 20%~40% 范围内、低含水量时,体系易出现微乳;当醇的质量分数较高(大于 40%)时,易出现原油液。

3) 随醇碳原子数增加, 体系液晶区面积逐渐增加, 微乳液区面积逐渐减小。其原因可能是由于随醇的碳原子数增加, 疏水性增强, 与非离子型表面活性剂 TX-10形成的复配界面膜的有序性增

强, 调整了界面膜与水相、油相界面间的压力<sup>[14]</sup>, 不利于本体系微乳液的形成<sup>[19]</sup>。当助表面活性剂为正丁醇, 即当表面活性剂和助表面活性剂的链长比约为 2 时, 体系中形成的微乳液区面积最大。

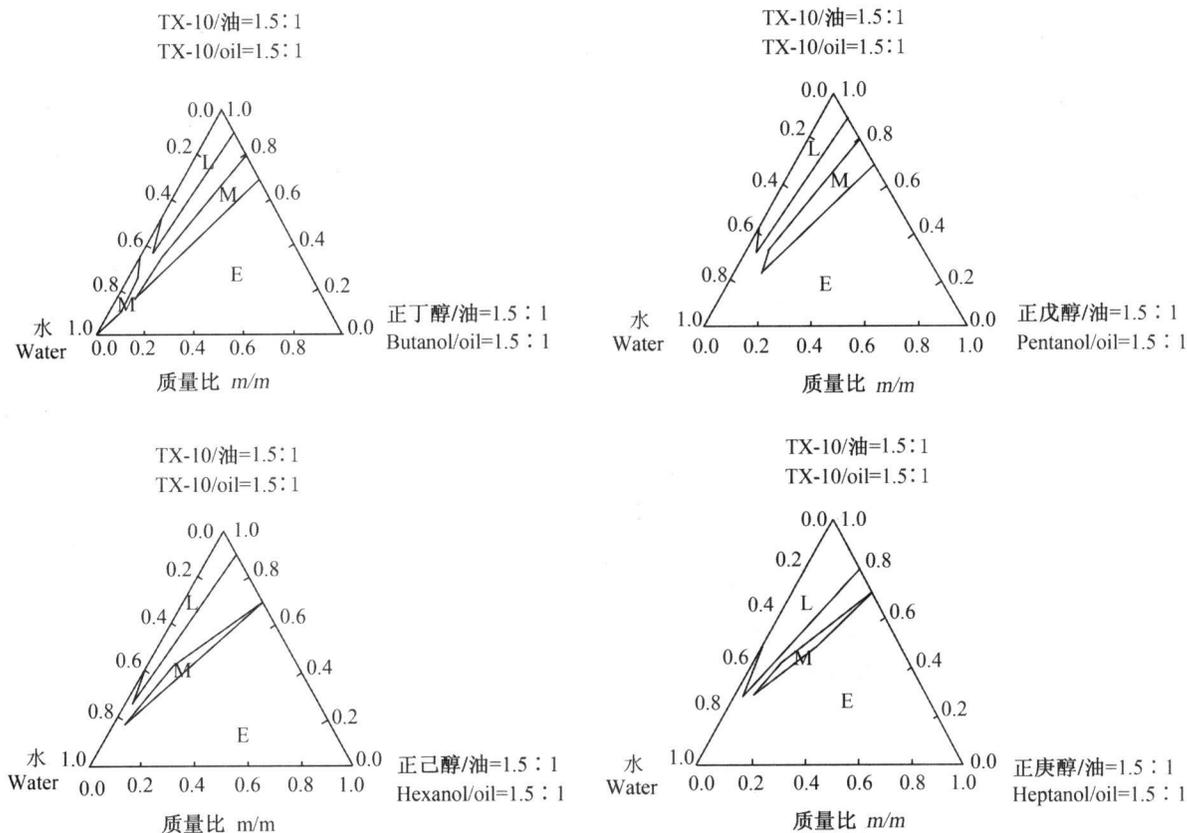


图 1 油 /TX-10+ 助表面活性剂 /水体系拟三元相图

Fig 1 Pseudo-ternary phase diagram of oil/TX-10+ co-surfactant/water system

L: 液晶区; M: 微乳液区; E: 乳状液区。油相: 50% 毒死蜱溶液。下同。

L: liquid crystal phase M: microemulsion phase E: emulsion phase Oil: 50% chlorpyrifos solution. The same as below.

## 2.2 油相含量对拟三元相图的影响

本实验选取阴离子型表面活性剂农乳 500# 与非离子型表面活性剂 TX-10 复配体系, 研究油相含量对拟三元相图的影响, 结果见图 2。从中可以看出: 图 2(a) (b) (c), 随油相含量增加, 微乳液区面积 (尤其是高含水量时) 减小, 乳状液区面积增加, 表明油相含量对微乳液的形成有较大影响。微乳液通常分为水包油型 (O/W)、油包水型 (W/O) 和双连续型 (BC), 高含水量时的微乳液通常为 O/W 型。当微乳液体系油相含量增加时, 定量的表面活性剂不能有效地包覆在微小油滴表面形成高强度的界面膜, 因此体系易于形成乳状液。由图 2 还可看出, 两种表面活性剂 TX-10 农乳 500# 的最佳质量比基本保持在 1:1, 表明在此配比

时体系易于形成微乳液, 即此时复配表面活性剂的 HLB 值与油相的 HLB 值接近<sup>[1]</sup>。

## 2.3 油相中毒死蜱含量对拟三元相图的影响

结果见图 3。对比图 2 (a) 可以看出, 油相中毒死蜱含量增加, 相图中微乳液区面积略有减小, 但液晶区面积明显增大。这与陆杨燕等<sup>[20]</sup> 研究维甲酸微乳体系相行为时的结论相同。表明毒死蜱含量可以影响复合表面活性剂界面膜与水、油之间的界面压力, 从而有利于液晶相的形成<sup>[14]</sup>。

## 2.4 温度对拟三元相图的影响

结果见图 4。结合图 2 (a), 由图 4(a) 2(a) 4(b) 4(c) 可以看出, 随实验温度升高, 微乳液和液晶区面积都稍有减小, 但变化不大; 温度升高基本未改变 TX-10 与农乳 500# 的最佳质量比,

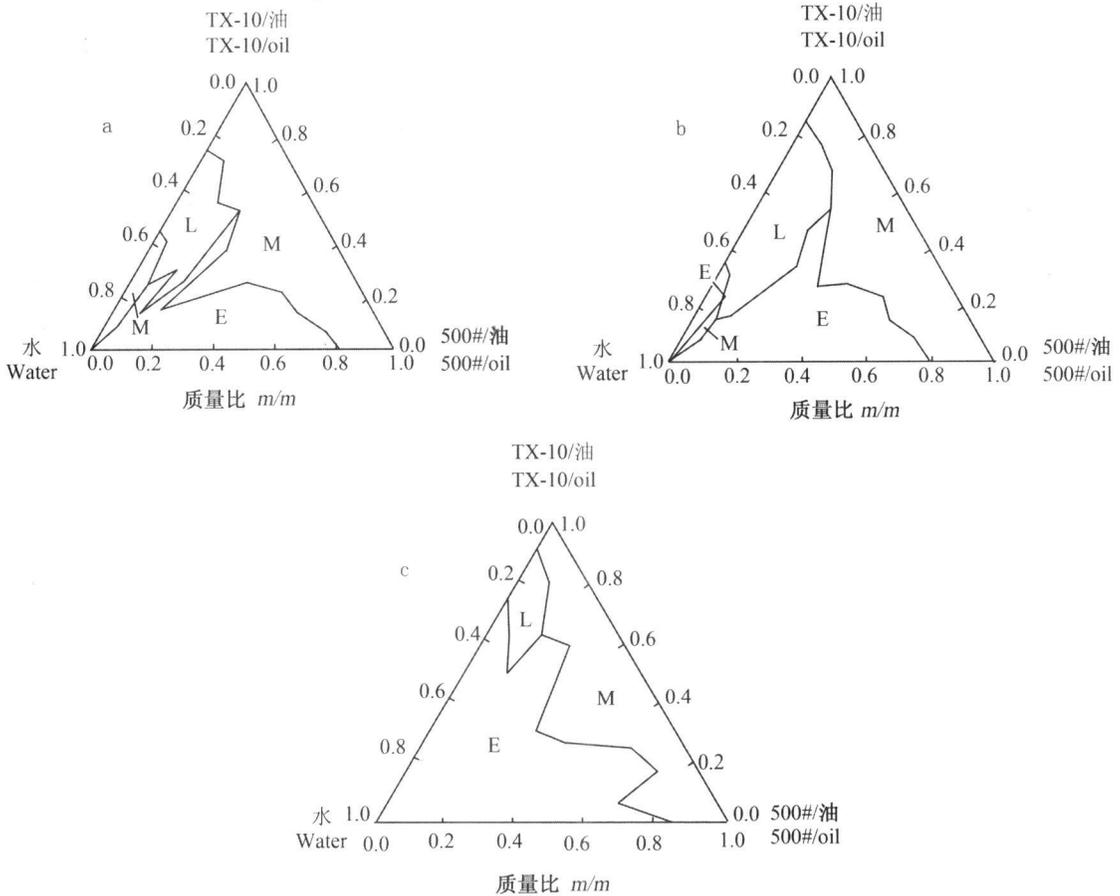


图 2 不同油相含量下油 /TX-10+ 500# /水体系拟三元相图

Fig 2 Pseudo-ternary phase diagram of oil/TX-10+ 500# /water system with different oil contents

- a (TX-10+ 500#) /油 = 1: 1      b. (TX-10+ 500#) /油 = 1: 1.5      c (TX-10+ 500#) /油 = 1: 3  
 (TX-10+ 500#) /oil = 1: 1      (TX-10+ 500#) /oil = 1: 1.5      (TX-10+ 500#) /oil = 1: 3

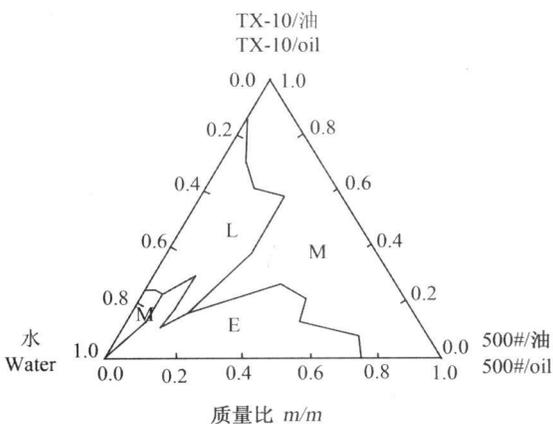


图 3 60% 毒死蜱溶液下的油 /TX-10+ 500# /水体系拟三元相图

Fig 3 Pseudo-ternary phase diagram of oil/TX-10+ 500# /water system with 60% chlorpyrifos solution  
 油相: 6% 毒死蜱溶液  
 Oil 60% chlorpyrifos solution

在实验温度范围内, 两者最佳质量比基本为 1: 1。通常情况下, 在阴离子-非离子复配表面活性剂体系中, 随温度升高, 阴离子型表面活性剂亲水性增加, 非离子型表面活性剂疏水性增加<sup>[13]</sup>。本研究结果表明, 在实验温度范围内, 温度升高对该复配表面活性剂的亲水性基本无影响, 且由于实验温度高于复配表面活性剂的克拉夫特 (Krafft) 点, 低于其浊点, 所以对微乳液区影响不大。宽泛的可操作实验温度为微乳剂的制备提供了便利。有关表面活性剂组成对微乳液透明温度范围的影响将另文讨论。

## 2.5 水质对拟三元相图的影响

结果见图 5, 对比图 2(a) 可以看出, 水硬度升高, 微乳液区面积稍有减小, 但影响不大。水质影响微乳液区面积的主要原因是水硬度升高导致水相离子强度增加, 进而会影响到离子型表面活性剂的溶解度和亲水性<sup>[21]</sup>。因本微乳液体系所用

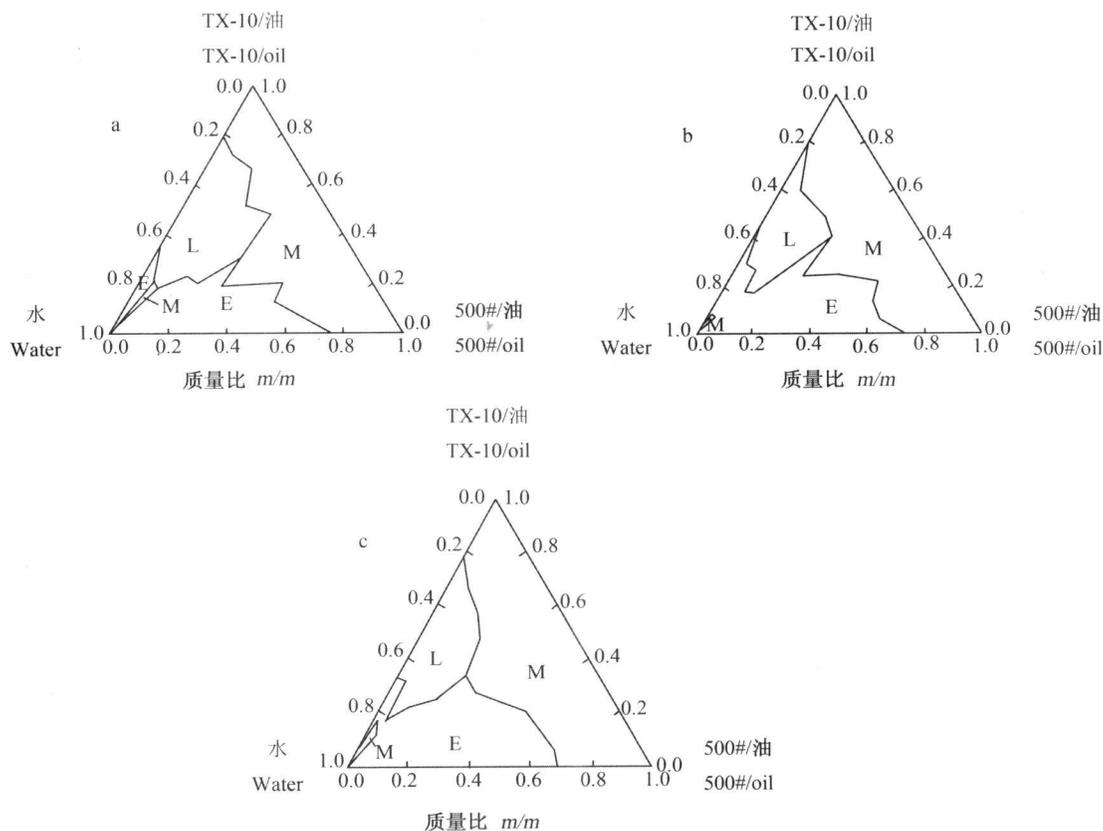


图 4 不同温度下油 /TX-10 + 500# 水体系拟三元相图

Fig 4 Pseudo-ternary phase diagram of oil/TX-10 + 500# /w ater system at different temperatures  
a 10°C; b. 40°C; c. 60°C

阴离子型乳化剂为农乳 500# (烷基苯磺酸钙), 受  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  影响小, 所以随水硬度的升高, 体系微乳液区面积变化不大。

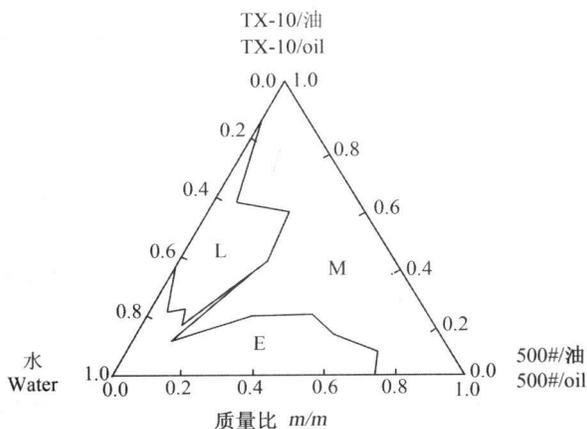


图 5 油 /TX-10 + 500# /标准硬水体系拟三元相图

Fig 5 Pseudo-ternary phase diagram of oil/TX-10 + 500# /standard hard water system

### 3 小结和讨论

毒死蜱在常温下多为固体, 制备其微乳液时需先用有机溶剂溶解。为保证较好的乳化效果和较低的表面活性剂用量, 常将阴离子型表面活性剂与非离子型表面活性剂复配使用。农药工业中常用的阴离子型表面活性剂为农乳 500#, 本研究即系统研究了农乳 500#和 TX-10配合使用的最佳比例及影响其乳化效果的各种因素。

微乳剂配方中常包含有机物 (原药溶液或原油)、水、表面活性剂和助表面活性剂等多种组分, 采用拟三元相图是研究其构成的最好方法<sup>[22]</sup>。本研究结果表明, 在有非离子型表面活性剂存在时, 助表面活性剂不一定是微乳液的必要组成成分 (图 1)。减少了微乳液的组成成分即相当于降低了探索配方组成的难度, 也就更易于确定微乳剂配方。当表面活性剂用量相同时, 微乳液油相含量增加会使其在加水稀释后从 W/O 型转变成 O/W 型时变得困难, 容易破裂形成乳状液。因此

研究油相含量对微乳液体系的影响至关重要。油相中毒死蜱含量增加, 可能会改变油相的极性, 从而影响微乳液的微观结构, 使液晶区面积变大<sup>[20]</sup>。温度对表面活性剂的影响也很突出, 相对于阴离子型表面活性剂, 通常温度对非离子型表面活性剂的影响更大, 表现为随温度升高阴离子/非离子复配表面活性剂的亲油性增加。但本实验结果表明, 温度对农乳 500# 和 TX-10 复配体系 HLB 值的影响较小, 由此可使该复配表面活性剂的使用地域和季节范围扩大。水是微乳剂配方中的一个重要组成部分, 尤其是对低农药含量的制剂, 水的用量很大。因此通常希望微乳剂对水质的要求不太苛刻, 最好可使用不需特殊处理的自来水或者地下水来配制, 以降低制剂成本。本研究结果表明, 农乳 500# 和 TX-10 复配体系对水质的要求比较宽泛, 水质对微乳液区面积的影响很小。

## 参考文献:

- [ 1 ] QIU Bing-yi(裘炳毅). 乳化作用及其在化妆品工业的应用 (三) 乳化剂的选择 [ J ]. China Surfactant Detergent & Cosmetic (日用化学工业), 1999 (4): 46-51.
- [ 2 ] QIU Bing-yi(裘炳毅). 乳化作用及其在化妆品工业的应用 (三) 乳化剂的选择 [ J ]. China Surfactant Detergent & Cosmetic (日用化学工业), 1999 (5): 57-63.
- [ 3 ] HUANG Rong-mao(黄荣茂), ZHANG Hua(张华), CHEN Jia-liang(陈家良). 30% 吡虫啉微乳剂对水稻褐飞虱田间药效试验 [ J ]. Chin J Pestic (农药), 2001, 40 (8): 25-26
- [ 4 ] CHEN Fu-liang(陈福良), WANG Yi(王仪), ZHENG Fei-neng(郑斐能). 几种微乳剂制剂与相应其他剂型的药效对比研究 [ J ]. Chin J Pestic (农药), 2003, 42(4): 26-28.
- [ 5 ] TYAGI B K, SOM ACHARIN, VASUKIV, et al Evaluation of Three Formulations of a Chitin Synthesis Inhibitor (Fenoxycarb) against Mosquito Vectors [ J ]. Indian J Medical Research, 1987, 85(2): 161-167
- [ 6 ] SUTTON T B, HUANG J S. Evaluation of a Microemulsion Formulation of Fenarimol for the Control of Apple Scab Caused by Venturia Inaequalis [ J ]. Plant Disease, 1989, 73(9): 716-719
- [ 7 ] HEINRICH R, HAASE D, MAIER T. Selective Herbicidal Compositions in the Form of Concentrated Microemulsions US 5733847 [ P ]. 1998-05-31
- [ 8 ] ROCHLING, H, ALBRECHT K. Concentrated Aqueous Microemulsions US 5227402 [ P ]. 1993-07-13
- [ 9 ] DOMINGO I J, PRETTYPAUL D J, BENNING M J et al

- Water-dilutable Microemulsion Concentrate and Pour-on Formulations Thereof US 5968990 [ P ]. 1999-10-19
- [ 10 ] YE Xi-chun(叶锡纯), ZHOU Chang-jie(周长结), WU Xi-hua(吴秀华), et al 溴虫腈微乳剂: CN 1500388A [ P ]. 2004-06-02
- [ 11 ] SUN Hua(孙华), LU Fu-sui(路福绥), ZHAO Hui(赵辉). 氟戊菊酯微乳液相行为及其结构转变 [ J ]. Chin J Appl Chem (应用化学), 2005, 22(7): 780-783
- [ 12 ] LI Pei-qiang(李培强), LU Fu-sui(路福绥), AI Shi-yun(艾仕云), et al 不同反离子对高效氯氟菊酯微乳液影响的研究 [ J ]. Acta Chim Sin (化学学报), 2006, 64(5): 367-370
- [ 13 ] ZHAO Hui(赵辉), LU Fu-sui(路福绥), LI Pei-qiang(李培强). 不同因素对高效氯氟菊酯微乳液相图的影响 [ J ]. Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报), 2006, 22(4): 475-480
- [ 14 ] ZHAO Hui(赵辉), LU Fu-sui(路福绥), LI Pei-qiang(李培强). 醇对高效氯氟菊酯微乳液相图的影响 [ J ]. Chin J Appl Chem (应用化学), 2006, 23(5): 503-507
- [ 15 ] CHEN Fu-liang(陈福良), WANG Yi(王仪), ZHENG Fei-neng(郑斐能), et al 农药微乳剂及其油点问题的探讨和初步研究 [ J ]. Chin J Pestic (农药), 1999, 38(3): 9-10
- [ 16 ] ZHANG Chun-hua(张春华), WANG Zhong-wei(王忠伟), HUANG Qi-liang(黄啟良), et al 农药微乳液油点的研究 [ J ]. Chin J Pestic (农药), 2006, 45(3): 176-177
- [ 17 ] SONG Fang(宋芳), WANG Xian(王险), JIANG Shu-ren(江树人), et al 不同影响因子对微乳剂油点的影响 [ J ]. Chin J Pestic (农药), 2005, 44(10): 460-461.
- [ 18 ] ZHANG Chun-hua(张春华), HUANG Qi-liang(黄啟良), WANG Zhong-wei(王忠伟), et al 农药微乳剂复配表面活性剂的筛选与优化 [ J ]. Chin J Pestic (农药), 2006, 45(10): 667-668.
- [ 19 ] LI Ying(李纓), HUANG Bi(黄碧), HUANG Min-li(黄敏丽), et al 助表面活性剂对阴/阳离子表面活性剂复配形成微乳液的影响 [ J ]. Chin J Appl Chem (应用化学), 2003, 20(5): 424-428
- [ 20 ] LU Yang-yan(陆杨燕), XIA Qiang(夏强), XIA Yong(夏勇), et al 载药微乳液相行为的研究 [ J ]. Acta Phys Chim Sin (物理化学学报), 2005, 21(1): 98-101
- [ 21 ] LIN B, McCORMICK A V, DAVIS H T, et al Solubility of Sodium Soaps in Aqueous Salt Solutions [ J ]. J Colloid and Interface Sci, 2005, 291: 543-549
- [ 22 ] ZHANG Xiao-guang(张晓光), ZHANG Gao-yong(张高勇), WANG Hong-xia(王红霞), et al 农药微乳液相行为及微乳结构的研究 [ J ]. Fine Chem (精细化工), 2003, 20(8): 475-477

(Ed TANG J)