超声波法制备唑嘧磺草胺纳米粉体

李战军[1]，杨 明[2]
(1. 福建师范大学闽南科技学院化学系，福建泉州 362332；2. 武汉工业学院化学与环境过程系，武汉 430023)

摘要：利用超声波分散技术，制备了除草剂(唑嘧磺草胺)纳米颗粒，利用扫描电子显微镜(SEM)表征颗粒形貌，并研究了制备的唑嘧磺草胺纳米颗粒的稳定性。结果表明：在“超声功率”档位选择 0.2kW 条件下，以 $0.2g\cdot mL^{-1}$ 唑嘧磺草胺/二甲基甲酰胺溶液为分散相，以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)水溶液为分散介质，PVP 质量浓度为 $0.05mg\cdot mL^{-1}$ 时，制备的粉体粒径在 50~150nm，呈近似球形。储藏稳定性研究表明，制备的唑嘧磺草胺纳米分散液不进行固液分离时，在 2 天内发生了重结晶现象，出现了粒径达 3μm 的大颗粒，所以应制备成干燥的纳米粉体进行储藏。超声波法利用药物在不同溶剂中的溶解性差异制备难溶药物的微米粉和纳米粉，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。

关键词：唑嘧磺草胺；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　　**文章编号**：1000-3630(2009)-05-0686-03
DOI 编码：10.3969/j.issn1000-3630.2009.05.026

Preparation of flumetsulam nanoparticle by ultrasound

LI Zhan-jun[1], YANG Ming[2]
(1. *Department of Chemistry*, *Minnan College of Technology*, *Fujian Normal University*, *Quanzhou* 362332, *Fujian*, *China*;
2. *Department of Chemical and Envirenmental Engineering*, *Wuhan Polytechnic University*, *Wuhan* 430023, *China*)

Abstract: The ultrasonic dispersion method has been used to prepare flumetsulam nanoparticle, and SEM (scanning electron microscopy) is used to study the morphology of particle. It is confirmed that: the monodispersed flumetsulam monodisperse nanoparticles of 50nm~150nm flumetsulam can be prepared when PVP mass concentration is increased to $0.05mg\cdot mL^{-1}$ with the ultrasonic power of 0.2kW. A recrystallization phenomenon has been observed due to no solid-liquid separation in the storage of the nanosuspension, and 3μm particles could be formed in 2 days. So the flumetsulam nanoparticle should be stored in the form of dry powder. The ultrasonic method utilizes the difference of flumetsulam solubility in different solvent and is confirmed to be a simple, fast and applicable method for preparation of microparticles or nanoparticles of nonsoluble drug.
Key words: flumetsulam; micronization; ultrasound; nanoparticle; herbicide

1 引 言

唑嘧磺草胺(Flumetsulam)，商品名阔草清(Broad Strike)，微溶于水($5.65\pm0.01g\cdot L^{-1}$，25℃，pH7.0)，不溶于稀酸($49.1\pm0.5mg\cdot L^{-1}$, pH2.5)，易溶于二甲基甲酰胺(DMF)，25℃溶解度达 $261.0\ g\cdot L^{-1}$，是美国陶氏益农公司 20 世纪 90 年代初开发的一种广谱性除草剂，能防除大多数一年生及多年生阔叶杂草。但唑嘧磺草胺难溶于水，主要以固体分散液的形式使用，土壤残留对高梁、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[1,2]。这很有可能是因为唑嘧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。如果将唑嘧磺草胺微粉化，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。

本文尝试利用超声波分散技术制备粒径分布均匀的单分散唑嘧磺草胺超微粉。利用超声波制备超微粉体技术目前已经成功应用于制备纳米材料[3]、有机无机复合材料[4]、制药[5-7]、食品[8,9]等领域，但主要还是处于实验室研究阶段。

2 材料与仪器

唑嘧磺草胺(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；二甲基甲酰胺(DMF)，盐酸均为分析纯

收稿日期：2008-09-14；**修回日期**：2009-02-11
作者简介：李战军(1982-)，男，河南滑县人，硕士，讲师，研究方向为功能纳米材料的制备与应用。
通讯作者：李战军，E-mail: zhj_li@126.com

试剂。

100μL 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)。

3　实验方法与原理

(1) 实验方法

将重结晶提纯的唑嘧磺草胺溶于 DMF 配成唑嘧磺草胺/DMF 溶液作为分散相。配置 PVP 的稀盐酸溶液(pH=2.5)作为分散介质。将一定体积的分散介质放入超声装置(图 1)，“超声功率”档位选择 0.2kW，用 100μL 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 1min，10000rpm 高速离心分离出唑嘧磺草胺超微粉体，去上清液，加稀盐酸溶液重复洗涤离心操作 3 次，以除去唑嘧磺草胺颗粒表面吸附的表面活性剂，50℃真空干燥 24h。

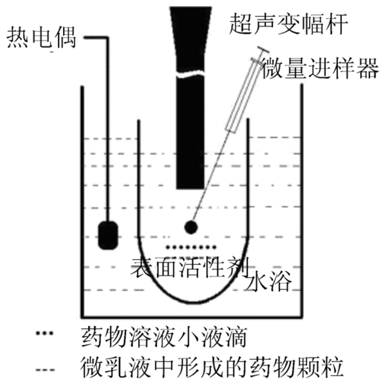

图 1　超声装置示意图
Fig.1　Ultrasonic device

(2) 实验原理

唑嘧磺草胺易溶于 DMF，不溶于稀盐酸。而 DMF 又可以溶于稀酸。在一定功率超声场下，用微量进样器将一定体积的唑嘧磺草胺溶液(分散相)加入到分散介质中，唑嘧磺草胺/DMF 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 PVP 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，唑嘧磺草胺析出形成颗粒，析出的唑嘧磺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。

4　分析与表征

(1) 形貌分析

将制备的唑嘧磺草胺超微粉样品直接制样进行扫描电镜分析。

(2) 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 SEM 分析，研究其储藏稳定性。

5　结果与讨论

分散相为 0.2 g·mL^{-1} 唑嘧磺草胺/DMF 溶液，分散介质为 0.005 mg·mL^{-1}PVP 的稀盐酸溶液，制备的唑嘧磺草胺粉体粒径在 0.1~0.6μm，粒径分布范围较宽(图 2(a))；PVP 质量浓度增加到 0.05mg·mL^{-1} 时，制备的粉体粒径在 50~150nm，粒径分布窄，微观形貌规则，呈近似球形(图 2(b))。所以增大 PVP 的浓度可以得到粒度更小，分布更均匀，形貌更规则的纳米粉体。但 PVP 的浓度增大，可能产生表面活性剂的增溶效应，使产率下降。

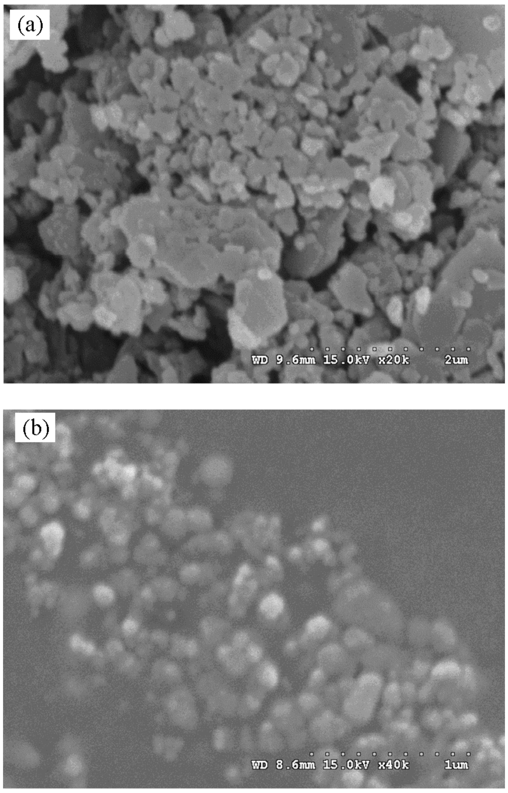

图 2　唑嘧磺草胺纳米粉扫描电镜分析结果
Fig.2　SEM micrographs of flumetsulam nanoparticle

鉴于现在唑嘧磺草胺主要是以固体分散液的形式使用，如果制备的唑嘧磺草胺纳米分散液可以不经分离而直接使用的话，不但可以避免纳米颗粒的团聚问题，还可以节约成本。但是研究中发现制备的唑嘧磺草胺粉体的分散液如果不进行分离，而直接进行储存 2 天后，有明显的重结晶现象(图 3)，形成的晶体在 2~3μm。而干燥后的粉体避光储藏 2

个月后仍无明显的粒径变大现象。所以制备的唑嘧磺草胺纳米粉体应立即分离，干燥后制成粉剂储藏。

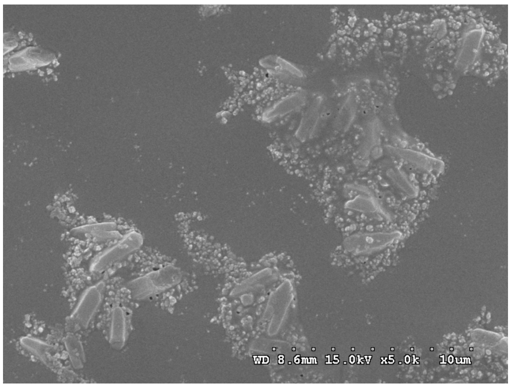

图 3　储存 2 天后唑嘧磺草胺纳米分散液的扫描电镜分析结果
Fig.3　SEM micrograph of flumetsulam nanoparticle after 2 days storage

6　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 $0.2g{\cdot}mL^{-1}$ 唑嘧磺草胺/DMF 溶液为分散相，$0.05mg{\cdot}mL^{-1}$PVP 的稀盐酸溶液为分散介质，“超声功率”档位选择 0.2kW 条件下制备了粒径在 50~150 nm 的唑嘧磺草胺粉体。从而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.
HUANG Chunyan, WANG Yu, CHEN Tiebao, et al. Safety to succeeding crops of flumetsulam soil residues after 12 months[J]. Agrochemicals, 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(0261-2194), 2005, (24): 790-797.

[3] 朱俊杰. 超声化学法合成金属硫族半导体纳米材料[J]. 微纳电子技术, 2002, (12): 21-27.
ZHU Junjie. Sonochemical synthesis of metal chalcogenide semiconductor nanoparticles[J]. Micronanoelectronic Technology, 2002, (12): 21-27.

[4] 于庆杰, 王祥彬. 超声波在超细粉体分散中的应用[J].聚酯工业, 2004, **17**(3): 32-33.
YU Qingjie, WANG Xiangbin. Application of ultrasonic in the dispersion of ultrafine powder[J]. Polyester Industry, 2004, **17**(3): 32-33.

[5] 朱国辉, 丘泰球, 黄卓烈. 超声波在萃取中的应用[J]. 声学技术, 2001, **22**(4): 188-190.
ZHU Guohui, QIU Taiqiu, HUANG Zhuolie. Application of ultrasound in extraction[J]. Technical Acoustics, 2001, **22**(4): 188-190.

[6] 曾荣华, 丘泰球, 陆海勤. 双频超声空化效应强化提取中药有效成分的实验研究[J]. 声学技术, 2005, **24**(4): 219-222.
ZENG Ronghua, QIU Taiqiu, LU Haiqin. Increasing extraction of traditional Chinese medicine with cavitation using dualfrequency ultrasound[J]. Technical Acoustics, 2005, **24**(4): 219-222.

[7] 王万能, 全学军, 郑一敏. 超声波碱水法提取灯盏花总黄酮的研究[J]. 声学技术, 2006, **25**(3): 214-217.
WANG Wanneng, QUAN Xuejun, ZHENG Yimin. Lye extraction of erigeron breviscapus flavornoids by ultrasound[J]. Technical Acoustics, 2006, **25**(3): 214-217.

[8] 胡爱军, 杨日福, 丘泰球, 等. 超声强化超临界流体萃取装置的设计及应用[J]. 声学技术, 2005, **24**(3): 178-180.
HU Aijun, YANG Rifu, QIU Taiqiu, et al. Design and application of ultrasonic apparatus for SFE enhancement[J]. Technical Acoustics, 2005, **24**(3): 178-180.

[9] 付陈梅, 赵国华, 阚健全, 等. 超声波对淀粉降解及性质影响[J]. 粮食与油脂, 2002, (12): 31-32.
FU Chenmei, ZHAO Guohua, KAN Jianquan, et al. Effect on degradation of starch by ultrasonic[J]. Journal of Cereals & Oils, 2002, (12): 31-32.