

高效液相色谱法测定土壤中异丙隆及其降解产物对异丙基苯胺

张娟, 李方实

(南京工业大学理学院应用化学系, 江苏 南京 210009)

摘要:利用高效液相色谱仪,建立了土壤中异丙隆及其降解产物对异丙基苯胺的分离测定方法。土壤样品采用超声波振荡提取,以乙腈为提取剂。色谱分析条件: C_{18} 色谱柱(4.6 mm×150 mm,粒径 5 mm),流动相乙腈:水=70:30(V/V),流速 0.3 mL·min⁻¹,检测波长 245 nm。异丙隆和对异丙基苯胺标准曲线的线性范围为 25~200 mg·L⁻¹,线性相关系数分别为 0.994 6 和 0.997 6,最低检测限分别为 0.042 和 0.45 mg·L⁻¹,平均回收率分别为 91.76%和 92.57%,测定相对标准偏差分别为 3.06%和 2.95%。

关键词:异丙隆; 对异丙基苯胺; 土壤; 高效液相色谱; 测定

中图分类号:X830.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)05-1000-03

Determination of Isoproturon and Its Metabolite 4-Isopropylaniline in Soil by High Performance Liquid Chromatography

ZHANG Juan, LI Fang-shi

(College of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Isoproturon [34123-59-6] is a selective herbicide widely used for agricultural purpose. Its metabolites should be considered in studies on the migration of isoproturon and in the eco-toxicological evaluation. A high performance liquid chromatography (HPLC) procedure is developed for the simultaneous determination of isoproturon and its main metabolite, 4-isopropylaniline, in soil. The stationary phase used was Eclipse XDB- C_{18} (4.6 mm×150 mm, 5mm) packed in a stainless steel column. The UV detector operated at 245 nm. The flow rate was 0.3 mL·min⁻¹. A 70:30 (V/V) methanol-water solution was used for the chromatography elution to separate. Overlapping of isoproturon and 4-isopropylaniline peaks in the selected conditions was resolved by changing the initial mobile phase to 70:30 (V/V) acetonitrile-water solution. The method allowed analyses at room temperature with a total run time less than 10 min per sample. For isoproturon and 4-isopropylaniline, the linear range of working curve were 25~200 mg·L⁻¹, linear correlation 0.9946 and 0.9976, the detection limits 0.042 mg·L⁻¹ and 0.45 mg·L⁻¹, the relative standard deviations 0.66% and 0.67%, respectively. Isoproturon and 4-isopropylaniline were ultrasonically extracted with acetonitrile from soil samples. The average recovery rates of standard additions were 91.76% and 92.57%, respectively. These suggested the method was simple and accurate, suitable for routine residue analyses and applicable to control isoproturon production in industry.

Keywords: isoproturon; 4-isopropylaniline; soil; HPLC; simultaneous determination

异丙隆是一种取代脲类除草剂,主要防治一年生杂草,特别是防治一年生宽叶杂草,常被广泛应用于不同农作物的芽前和苗后的杂草处理^[1]。由于多年大量使用该农药,造成了对土壤、水体等自然环境的污

染,引起世界各地重视。对异丙基苯胺是异丙隆在土壤中的一种降解产物^[2,3],也是合成异丙隆的中间体^[4]。异丙隆的残留量分析主要是以液相色谱为主^[5-8],但对异丙基苯胺的测定方法报道的却不多,用 HPLC 法同时分离测定异丙隆和对异丙基苯胺也未见报道。

为了深入了解异丙隆施用后在土壤中的降解情况以及异丙隆工业生产过程中的质量监控,本文建立了用液相色谱同时测定土壤中异丙隆和对异丙基苯

收稿日期:2004-12-06

基金项目:国家自然科学基金资助(20447003)

作者简介:张娟(1978—),女,江苏南通人,硕士研究生,研究方向为环境分析化学。

联系人:李方实 E-mail:fangshi.li@njut.edu.cn

胺的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100 高效液相色谱仪(由高压输液泵,高压六通进样阀和 UV-Vis 检测器组成); H6005 型超声波清洗机(无锡超声电子设备厂);FA1004 型电子分析天平(上海精密仪器仪表有限公司)。

异丙隆纯品(A R, $\geq 98\%$, 苏州华源农用生物化学品有限公司);对异丙基苯胺(4-isopropylaniline, $\geq 98.6\%$, $\rho=0.955\text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$, 德国 Riedel-de Haen 公司);乙腈(A R)。所用水均为二次蒸馏水。

1.2 液相色谱分离条件

色谱柱:Eclipse XDB- C_{18} (4.6 mm $\times$ 150 mm, 粒径 5 mm),柱温为室温。

流动相:乙腈:水为 70:30,用薄膜(0.45 mm)过滤并脱气,流速 0.3 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 。

检测波长:245 nm。

进样量:20 μL 。

1.3 标准溶液的制备

标准溶液:分别称取异丙隆纯品 0.010 0 g 和对异丙基苯胺纯品 0.010 0 g,用乙腈溶解后分别转移至 100 mL 的容量瓶中,用乙腈定容。用于样品的定性分析。

标准混合溶液:分别称取异丙隆纯品 0.250 0 g 和对异丙基苯胺纯品 0.250 0 g,用乙腈溶解后转移至 100 mL 的容量瓶中,用乙腈定容。

1.4 测定步骤

吸取一定体积的上述标准混合溶液,置于 50 mL 容量瓶中,加乙腈定容至刻度,摇匀。在上述色谱分离条件下,吸取该溶液 20 μL 注入液相色谱仪进行测定。

分别吸取上述异丙隆和对异丙基苯胺的标准溶液,在同样的色谱条件下进样,进行样品的定性分析。

2 结果与讨论

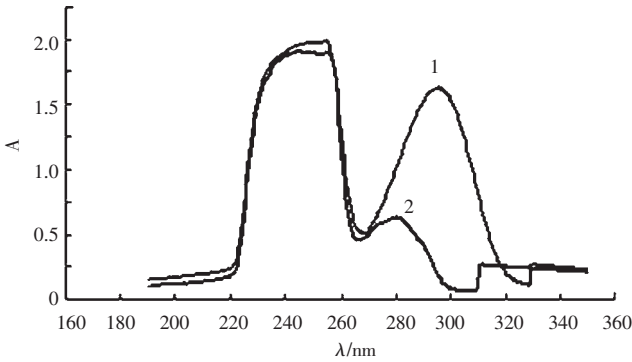
2.1 色谱分离条件的确定

2.1.1 检测波长的选择

异丙隆和对异丙基苯胺乙腈溶液(200 mg $\cdot$ L $^{-1}$)的紫外吸收光谱图如图 1 所示。两种物质在 245 nm 都有最大的吸收,选择 245 nm 作为检测波长。

2.1.2 流动相和流速的选择

异丙隆和对异丙基苯胺的极性相近,用甲醇-水



1.对异丙基苯胺 2.异丙隆

图 1 对异丙基苯胺和异丙隆的紫外吸收光谱

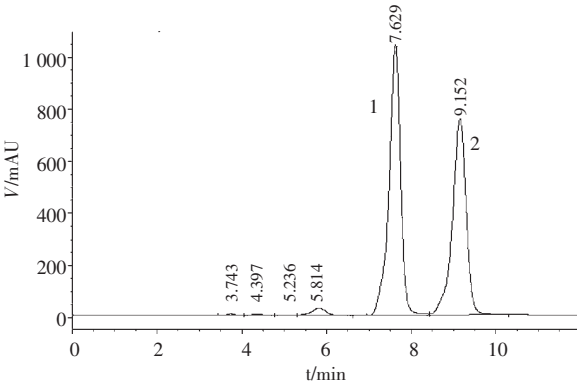
Figure 1 UV absorption spectrum of 4-isopropylaniline and isoprotruron

作流动相不能分离。改用乙腈-水为流动相时实现了两者的有效分离。改变流动相的不同配比为 90:10、80:20、70:30、65:35(乙腈:水),发现乙腈含量过高时,峰形不稳定,乙腈含量过低时,保留时间加长,最佳配比选择 70:30。改变流速为 0.2、0.3、0.5、0.8 mL $\cdot$ min $^{-1}$,流动相流速过大时,不利于分离,而流速过小,分析时间加长,最佳流速为 0.3 mL $\cdot$ min $^{-1}$ 。

图 2 为异丙隆和对异丙基苯胺混合物的色谱图。异丙隆的保留时间为 7.629 min,对异丙基苯胺的保留时间 9.152 min。

2.2 标准工作曲线和最小检测浓度

分别移取 0.250 mg $\cdot$ mL $^{-1}$ 标准混合溶液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mL,按照测定步骤进行色谱分析,以峰面积(y)与浓度(x)作异丙隆和对异丙基苯



1.异丙隆 2.对异丙基苯胺

图 2 异丙隆和对异丙基苯胺混合物的色谱图

Figure 2 Chromatogram of the mixture of isoprotruron and 4-isopropylaniline

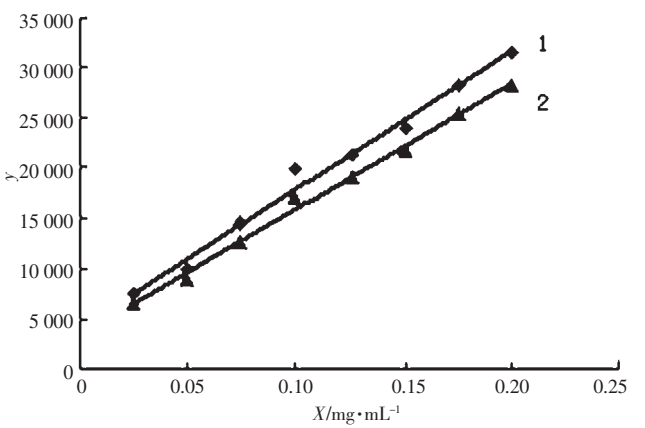
胺的工作曲线,见图 3。以 2 倍基线噪音计算最小检测浓度,结果见表 1。

2.3 方法的精密度

在优化条件下,对 0.075 mg·mL⁻¹ 的异丙隆和对异丙基苯胺溶液分别平行进样 6 次,色谱分析的相对标准偏差分别为 0.66%和 0.67%。

2.4 样品测定

准确称取经风干、研细、过 60 目筛后的土壤样品 10 g(采自南京工业大学江浦校园),置于具塞三角瓶中,用乙腈溶剂 15 mL 浸泡 0.5 h,超声波提取 10 min,静置后取上清液倾入离心管,以 2 000 r·min⁻¹ 的速度离心 15 min。残渣再用 2×10 mL 乙腈洗涤离心 2 次,合并乙腈提取液,将提取液经 0.45 mm 滤膜过滤后定容于 50 mL 容量瓶中。色谱分析未检出异丙隆和对异



1.异丙隆 2.对异丙基苯胺
图 3 异丙隆和对异丙基苯胺的工作曲线
Figure 3 Calibration curves of isoproturon and 4-isopropylaniline

表 1 工作曲线和检测限
Table 1 Calibration curves and the detection limits

组分名称	工作曲线	相关系数 <i>r</i>	线性范围/mg · mL ⁻¹	最低检测浓度/mg · mL ⁻¹
异丙隆	$y=137\ 862x+4\ 108.1$	0.994 6	0.025~0.200	4.2×10^{-5}
对异丙基苯胺	$y=125\ 471x+3\ 349.4$	0.997 6	0.025~0.200	4.5×10^{-4}

表 2 加标回收试验结果
Table 2 Recovery results of standard addition

组分	添加量 /mg · mL ⁻¹	回收率 (三次平均) /%	标准偏差 /%	变异系数 /%
异丙隆	0.050	88.60	0.21	4.78
	0.100	92.67	0.31	3.34
	0.200	94.00	0.20	1.06
对异丙基苯胺	0.050	90.15	0.20	4.43
	0.100	92.33	0.30	3.25

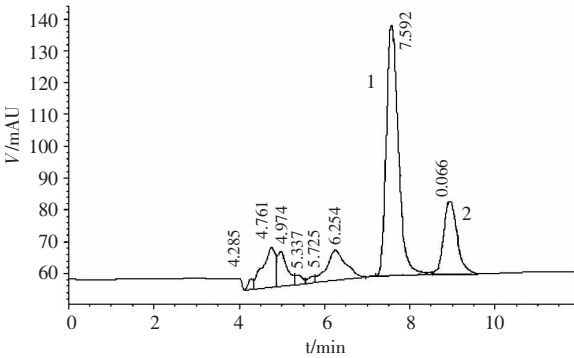
丙基苯胺。在土壤中加入一定量的异丙隆和对异丙基苯胺标准样品,按照上述样品处理步骤,提取液的色谱图如图 4 所示。

2.5 加标回收试验

在空白土壤样品中添加一定量的异丙隆和对异丙基苯胺标准样,按照上述样品处理步骤,进样测定,加标回收结果如表 2 所示。异丙隆和对异丙基苯胺的平均回收率分别为 91.76%和 92.57%,相对标准偏差分别为 3.06%和 2.95%。方法的准确度和精密度符合农药的残留分析规定。

参考文献:

[1] 苏少泉.除草剂概论[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 182-183.
[2] Allemane H, Prados-Ramirez M, et al. Study and identification of the initial byproducts of isoproturon oxidation by the ozone/hydrogen peroxide system [J]. *Rev Sci*, 1995, 8(3): 315.317.
[3] Sebastian R S, Jens A. Rapid mineralization of the herbicide isoproturon in soil from a previously treated Danish agricultural field [J]. *Pest Management Science*, 2003, 59(10): 1118-1124.



1.异丙隆 2.对异丙基苯胺
图 4 土壤样品提取液的色谱图
Figure 4 Chromatogram of soil samples 1.isoproturon 2. 4-isopropylaniline

[4] 吴志广.合成除草剂异丙隆的方法[P]. 中国专利: CN 1063279A, 1992-08-05.
[5] Molins C, Hogendoorn E A, Dijkman E, et al. Determination of linuron and related compounds in soil by microwave-assisted solvent extraction and reversed-phase liquid chromatography with UV detection[J]. *Chromatography A*, 2000, 869(1-2): 487-496.
[6] Muñoz de la Peña A, Mahedero M C, Bautista-Sánchez A, et al. High-performance liquid chromatographic determination of phenylureas by photochemically-induced fluorescence detection [J]. *Chromatography*, 2002, 950(1-2): 287-291.
[7] Carabias-Martínez R, Rodríguez-Gonzalo E, Herrero-Hernández E, et al. Simultaneous determination of phenyl- and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 517(1-2): 71-79.
[8] 李方实, Martens D, Kettrup A. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定水中的 16 种苯脲除草剂[J]. 色谱, 2001, 19(6): 534-537.