

• 研究论文 •

光化学荧光分析法测定水样中的甲嘧磺隆

谢晓梅^{*}, 张正嫒, 张竹君

(浙江大学 环境与资源学院 实验教学中心 杭州 310058)

摘要: 用紫外线照射不具荧光特性的甲嘧磺隆, 通过生成具有荧光特性的衍生物, 研究了甲嘧磺隆在不同介质——水、二甲基亚砷、甲醇, 以及在十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 胶体分散体系中的荧光特性, 并对包括溶剂体系、pH 值和照射时间在内的影响分析方法灵敏度的物理化学参数进行了优化, 建立了在 CTAC 胶体分散体系中测定水样中甲嘧磺隆的光化学荧光分析 (PCF) 法。结果表明: 在浓度为 2×10^{-3} mol/L、pH 值为 9 的 CTAC 胶体分散体系中, 用紫外线照射 150 s 是 PCF 法测定甲嘧磺隆的最佳条件。此条件下的检测限 (LOD) 为 $7 \mu\text{g/L}$, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.3%; 对自然水体样品中甲嘧磺隆的平均回收率为 $96.9\% \pm 2.2\%$ 。所建立的 PCF 法可有效测定水中残留的低剂量甲嘧磺隆。

关键词: 甲嘧磺隆; 光化学荧光分析; 残留; 水

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.03.12

中图分类号: O656.31; O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1008-7303(2011)03-0281-06

Photochemical fluorescence method to determine sulfometuron-methyl herbicide in water samples

XIE Xiao-mei^{*}, ZHANG Zheng-lei, ZHANG Zhu-jun

(The Center of Experiment Teaching, College of Environmental and Resource Sciences,
Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Fluorescent ramification was formed when sulfometuron-methyl was irradiated by ultraviolet radiation. The photochemical fluorescence (PCF) characteristic of fluorescent ramification in various solvents (water, dimethyl sulfoxide, methanol) and colloid solution [sodium dodecyl sulfate, cetyltrimethylammonium chloride (CTAC)] were tested. Physicochemical variable influencing the sensitivity of the method have been optimized. The relevant factors such as the effects of the solvents system, acidity and the time for illumination were optimized and thus a novel PCF analytical method was developed for the determination of sulfometuron-methyl in water samples by adding cetyltrimethylammonium chloride colloidal dispersion. It's found that CTAC colloidal dispersion (2×10^{-3} mol/L) with pH 9 and illuminating 150 s were the best conditions to determine sulfometuron-methyl by PCF method. Under the optimum experiment conditions, the limit of determination was $7 \mu\text{g/L}$, the relative standard deviation was 1.3%. The method was successfully applied to the analyze remains of sulfometuron-methyl in nature water, and the average recovery was $96.9\% \pm 2.2\%$. It

收稿日期: 2010-10-20; 修回日期: 2010-12-23.

作者简介: ^{*} 谢晓梅 (1970-), 女, 通讯作者 (Author for correspondence), 博士, 高级工程师, 主要从事环境科学和应用化学的教学与研究工作. 电话: 0571-88982719. E-mail: xiexiaomei@zju.edu.cn

基金项目: 浙江省测试基金项目 (03123); 浙江大学第八期大学生科研训练计划 (SRTP) 资助.

indicated that PCF analytical method established would be reliable in determination of sulfometuron-methyl residue in water.

Key words: sulfometuron-methyl; photochemical fluorescence(PCF); residue; water

磺酰脲类除草剂具有活性高、选择性强、用量少、杀草谱广及对动物安全等特性^[1-2],对多种一年生或多年生杂草,尤其是阔叶杂草有特效,已广泛用于防治稻田、麦类作物、大豆、玉米、油菜以及草坪等其他非耕地的杂草^[3]。

尽管磺酰脲类除草剂用量很低^[4],但由于其在土壤中的残留时间较长,且微量残留即可对后茬敏感作物造成药害,因此美国、欧盟、日本等发达国家或地区已相继对进口农产品中的该类除草剂制定了最大残留限量标准(MRLs)^[5]。而低残留的特性又使得对土壤、水体及作物中磺酰脲类化合物的测定相对困难。因此,探寻此类化合物的高灵敏度检测方法已成为相关领域的研究热点之一。

鉴于磺酰脲类化合物具有热不稳定性和低挥发性,目前最常用的检测方法为高效液相色谱法(HPLC)^[5-15],此外还有生物测定法^[16]、酶联免疫分析法^[17-19]及毛细管电泳法(CE)等^[20]。而应用光化学荧光分析(PCF)法检测磺酰脲类化合物残留的报道很少^[21]。Patel等^[22]研究发现,氯磺隆、氯嘧磺隆、甲磺隆和甲嘧磺隆经紫外光照后,其荧光强度是未经处理时的3.7~48.3倍,表明这类化合物经紫外光照射后其产物具有荧光特性,这一特性有望用于建立磺酰脲类除草剂残留检测的新方法。本研究探讨建立了甲嘧磺隆残留的PCF分析方法,并将其应用于自然水体样品分析,获得了满意的结果。

1 材料与方法

1.1 药剂及试剂

99.2% 甲嘧磺隆(sulfometuron-methyl)标准品(杜邦公司)。甲醇和二甲基亚砜(DMSO)为光谱纯,十六烷基三甲基氯化铵(CTAC 25%水溶液)及十二烷基苯磺酸钠(SDS,纯度99%)为分析纯。体积分数为20%的系列pH值缓冲液(pH 2~11,德国Merck公司),或系列浓度的氢氧化钠溶液(0.004~0.1 mol/L, pH > 11),分别用于调节体系的pH值。

1.2 主要仪器

荧光光谱仪(岛津 RF5301-PC);含有紫外灯组的光化学反应装置(直径22 cm,照度为2.924 mW/cm²,浙江大学环境与资源学院自制实验设备,专利号 ZL200820120401);可旋转样品平台;石英比色杯

(1 cm × 1 cm × 5 cm),pH计(梅特勒 MP120 型)。

1.3 溶液配制及检测条件优化

1.3.1 溶液配制

1.3.1.1 甲嘧磺隆标准溶液 将一定量的甲嘧磺隆标准品用甲醇溶解,配制成 1×10^{-3} mol/L 的标准储备液,于冰箱中4℃避光保存,试验时经甲醇梯度稀释为标准工作溶液。

1.3.1.2 表面活性剂 SDS 和 CTAC 胶体分散体系储备液 用蒸馏水分别配制成 0.1 mol/L 的 SDS 和 CTAC 胶体储备液,试验时再经蒸馏水稀释得到不同浓度的胶体工作分散体系。

1.3.2 甲嘧磺隆光化学荧光特性研究 取系列 10 μL 的甲嘧磺隆标准工作溶液于 5 mL 容量瓶中,分别用适量水、CTAC (9.4×10^{-3} mol/L) 及 SDS (6.3×10^{-2} mol/L) 胶体溶液、二甲基亚砜-水(1:1, 体积比)或甲醇定容。其中水、CTAC 及 SDS 胶体溶液于定容前分别加入 1 mL pH 9 的 pH 缓冲液;而 DMSO-水和甲醇于定容前加入氢氧化钠,定容后氢氧化钠在 DMSO-水和甲醇中的浓度分别为 0.01 和 2×10^{-4} mol/L。将定容后的系列溶液用于甲嘧磺隆光化学荧光特性研究,以筛选得到具有最佳荧光信号强度(I_F)的分散体系及最佳激发波长(λ_{ex})、发射波长(λ_{em})和最佳照射时间(t_{irr}^{opt})(最大 I_F 时的照射时间)。

1.3.3 表面活性剂 CTAC 对甲嘧磺隆光化学荧光特性的影响 取系列 10 μL 的甲嘧磺隆标准工作溶液于 5 mL 容量瓶中,分别用适量 CTAC ($1.5 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3}$ mol/L) 定容(定容前 CTAC 中加入 1 mL pH 9 的 pH 缓冲液),用于研究表面活性剂 CTAC 对甲嘧磺隆光化学荧光特性的影响,以得到最佳胶体分散体系浓度。

1.3.4 pH 值对甲嘧磺隆光化学荧光特性的影响

取系列 10 μL 的甲嘧磺隆标准工作溶液于 5 mL 容量瓶中,分别用 CTAC (2.5×10^{-3} mol/L) 定容(CTAC 中分别加入 1 mL pH 2~11 的 pH 缓冲液或氢氧化钠溶液,使体系 pH 为 2~13),用于研究 pH 值对甲嘧磺隆光化学荧光特性的影响,以得到胶体分散体系的最佳 pH 值。

1.3.5 采用优化后的 PCF 法检测甲嘧磺隆的有效性 分别取 10、20、30、40、50 μL 储备液于 5 只

5 mL 的容量瓶中,用 CTAC 胶体溶液 (2.5×10^{-3} mol/L) 定容,定容前加入 1 mL pH 为 9 的 pH 缓冲液。于优化条件下测定其 I_F 值,绘制标准曲线,计算甲嘧磺隆浓度。分别取 0.2 ~ 36.0 μ L 甲嘧磺隆标准溶液,采用相同方法测定甲嘧磺隆浓度。采用最小二乘法对数据进行回归分析。

在上述各体系中,甲醇的体积分数均不高于 1%。样品光照和测试前需充分混匀。

1.4 光化学荧光(PCF)反应及测定方法

将 1.3.2 节中的甲嘧磺隆不同胶体溶液各 3 mL 置于石英比色杯中,于光化学反应装置中距光源 30 cm 处呈圆周排列,低速转动样品平台。在 25 $^{\circ}$ C 下连续照射,每隔 2 ~ 5 min 用荧光仪测定其在最佳 λ_{ex} 和 λ_{em} 下光化学反应产物的 I_F ,以得到 t_{irr}^{opt} 及最佳分散体系。其中最佳 λ_{ex} 是用荧光仪对不同体系下反应所得待测物通过改变激发波长进行扫描分析得到的, λ_{em} 则是以 I_F 对紫外光照射时间(t_{irr})作图得到。测定在 t_{irr}^{opt} 下不同浓度样品及标准品的 I_F 值,用于确定表面活性剂 CTAC 浓度和 pH 值对甲嘧磺隆光化学荧光特性的影响,以及 PCF 法检测甲嘧磺隆的有效性。所有 I_F 值均需扣除相应的试剂空白背景。

所有样品均平行测定 3 次,取平均值。

1.5 自然水体样品分析

为了验证所建立的 PCF 分析法在自然样品中的适用性,采用该方法检测了实际水体中的甲嘧磺隆。自然水体样品取自浙江大学内的华家池, pH = 7.8,室温密闭保存不超过 3 d,使用前经玻璃纤维滤膜过滤除去悬浮物。

取 10 mL 水样加入一定量的甲嘧磺隆,超声振荡 15 min,得到甲嘧磺隆质量浓度为 35.0 mg/L 的天然水体标准储备液,避光保存。分别取 5、10、15、20、25、30 μ L 储备液于 6 只 5 mL 的容量瓶中,加入 CTAC 胶体溶液(CTAC 浓度为 2×10^{-3} mol/L)和 1 mL pH 9 的 pH 缓冲液,用蒸馏水定容至刻度。UV 照射 150 s 后,于荧光分析所检测到的最大波长($\lambda_{ex} = 361$ nm, $\lambda_{em} = 433$ nm)处测定其 I_F 值,绘制标准曲线用以计算甲嘧磺隆浓度。此外,在所采集的天然水体中,加入 1.8 ~ 460 μ L 甲嘧磺隆标准溶液,采用相同方法进行回收率试验,重复测定 3 次。

2 结果与讨论

2.1 甲嘧磺隆的 PCF 特性

尽管甲嘧磺隆本身为非荧光物质,但经 UV 照

射后会产生强烈的荧光信号。不同介质中甲嘧磺隆(1×10^{-5} mol/L)的 PCF 发射光谱见图 1; 对应的 λ_{ex} 、 λ_{em} 、 t_{irr}^{opt} 、 I_F 值等参数见表 1。

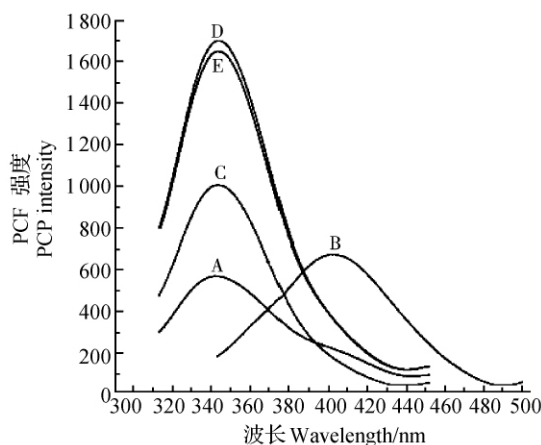


图 1 不同介质中甲嘧磺隆的 PCF 发射光谱 (1×10^{-5} mol/L)

Fig. 1 PCF emission spectra of sulfometuron-methyl (1×10^{-5} mol/L) in various media

注(Note): (A) 二甲基亚砷-水(1:1, 体积比) [DMSO-H₂O (1:1, V/V)] ($\lambda_{ex} = 295$ nm, $\lambda_{em} = 338$ nm, NaOH 0.01 mol/L); (B) 甲醇(MeOH) ($\lambda_{ex} = 325$ nm, $\lambda_{em} = 400$ nm, NaOH 2×10^{-4} mol/L); (C) 水(H₂O) ($\lambda_{ex} = 291$ nm, $\lambda_{em} = 343$ nm, pH=9); (D) 7.5×10^{-3} mol/L 十六烷基三甲基氯化铵(7.5×10^{-3} mol/L CTAC) ($\lambda_{ex} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 341$ nm, pH=9); (E) 5×10^{-2} mol/L 十二烷基苯磺酸钠(5×10^{-2} mol/L SDS) ($\lambda_{ex} = 291$ nm, $\lambda_{em} = 341$ nm, pH=9)。UV 照射时间均为 150 s (All spectra were recorded with an UV irradiation time of 150 s)。

磺酰脲类除草剂均由芳香基、磺酰脲桥和杂环 3 部分组成。其中,磺酰脲桥不稳定,易发生水解和光解,生成芳基磺酰胺和氨基杂环^[23-24],其光解机理见图 2。由于所生成的氨基杂环产物并无荧光特性^[25],故所得到的 PCF 发射光谱可能是由芳基磺酰胺部分产生的。此外,由于不同磺酰脲类除草剂在苯环上的取代基团不同,使得其光解后所形成的芳基磺酰胺的取代基团亦不同,其激发波长与发射波长也不一致,因此采用荧光测定可将不同的磺酰脲类除草剂有效地分开,避免同类物质的干扰。从表 1 可看出,在表面活性剂胶体溶液、有机溶剂及水 3 种体系中, t_{irr}^{opt} 为水中的最长,胶体介质中的最短。因此,采用表面活性剂胶体分散体系最有利于甲嘧磺隆的 PCF 分析测定,紫外线照射 150 s 是此体系测定的 t_{irr}^{opt} 。

2.2 分散体系对甲嘧磺隆 PCF 荧光信号强度的影响

在表 1 所列 pH 值和氢氧化钠浓度条件下,研

表1 不同介质中甲嘧磺隆的光谱学特征及分析参数(1×10^{-5} mol/L)

Table 1 PCF spectroscopic and analytical parameters for sulfometuron-methyl in various media (1×10^{-5} mol/L)

介质 ^A	溶液 pH 值或氢氧 化钠浓度	($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$) ^D / nm	I_F ^E	t_{irr}^{opt}/s ^F
Mediums	Solution pH or NaOH concentration/(mol/L)			
H ₂ O	9 ^B	291/343	4.2	600
CTAC	9 ^B	290/341	6.1	150
SDS	9 ^B	291/341	5.8	150
DMSO	0.01 ^C	360/420	5.0	100
MeOH	2×10^{-4} ^C	325/400	2.6	200

^A 表面活性剂浓度 [CTAC] = 7.5×10^{-3} mol/L, [SDS] = 5×10^{-2} mol/L; ^B 为溶液 pH; ^C 为溶液 NaOH 浓度; ^D PCF 分析的激发和发射波长; ^E 相对最大荧光强度,经扣除试剂空白本底校正; ^F 最佳照射时间,根据最大 PCF 荧光强度(I_F)确定。

^A Surfactant concentration [CTAC] = 7.5×10^{-3} mol/L, [SDS] = 5×10^{-2} mol/L; ^B Solution pH; ^C NaOH concentration in solution; ^D Analytical PCF excitation and emission wavelengths; ^E Relative maximum PCF intensity, corrected for the solvent (blank) signal; ^F Optimum irradiation time, corresponding to the maximum PCF intensity (I_F).

究了不同分散体系对甲嘧磺隆 PCF 特性的影响。由表 1 可知,改变质子性溶剂分散体系的极性(如 CTAC 和 SDS 胶体分散体系中), λ_{ex} 和 λ_{em} 并未出

现明显的位移;而在非质子性溶剂 DMSO 分散体系中, λ_{ex} 和 λ_{em} 均发生了红移(~ 55 nm)。随着分散体系极性的改变, I_{irr}^{opt} 和 I_F 均发生了较大的变化,尤其是在 CTAC 胶体分散体系中,荧光信号显著增强,表明 CTAC 胶体分散体系可能是甲嘧磺隆最适宜的 PCF 分析体系(图 2),这一结果与文献报道^[24]相符。因此本研究选择 CTAC 胶体溶液作为分散体系,相关的 λ_{ex} 和 λ_{em} 分别为 290 和 341 nm, I_{irr}^{opt} 为 150 s。

2.3 表面活性剂对甲嘧磺隆 PCF 荧光信号强度的影响

用甲嘧磺隆 PCF 荧光信号强度(I_F)对表面活性剂 CTAC 浓度的对数作图(图 3),从中可知,甲嘧磺隆 PCF 荧光信号随 CTAC 浓度的增大而增强,直至接近临界胶束浓度(CMC)及饱和,表明 CTAC 浓度对甲嘧磺隆的 I_F 值有显著影响。Aaron 等在 SDS 胶体介质中研究表面活性剂浓度对被分析物芳香族杀虫剂 PCF 荧光信号强度的影响中也有类似发现^[26]。证明一定浓度的表面活性剂对具有荧光特性物质的荧光信号强度具有增敏作用。据此,本研究根据甲嘧磺隆的 I_F 值达到最大来选择表面活性剂的最佳浓度为 [CTAC] = 2×10^{-3} mol/L,提高了检测的灵敏度。

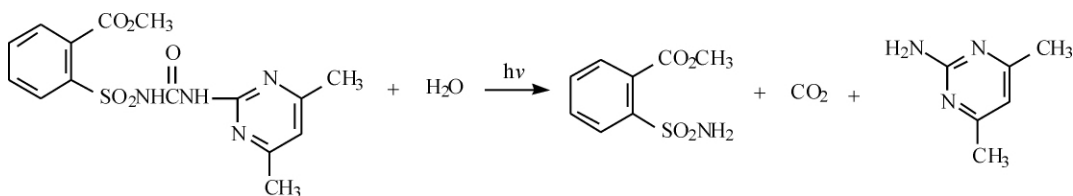


图2 甲嘧磺隆光解机理

Fig. 2 The photodegradation mechanism of sulfometuron-methyl

2.4 光化学反应体系 pH 值对甲嘧磺隆 PCF 荧光信号强度的影响

从不同 pH 值 CTAC 胶体分散体系中甲嘧磺隆 I_F 的变化(图 4)可知,在较宽的 pH 值范围(pH 5 ~ 11)内,甲嘧磺隆均有较强的 PCF 荧光信号,其中 pH 9 时,信号最强,可见光化学反应体系 pH 值对甲嘧磺隆 I_F 值有明显的影。本研究选择 pH 9 为光化学反应 pH 条件。

2.5 CTAC 胶体分散体系 PCF 法检测甲嘧磺隆的有效性

在已确定的 2×10^{-3} mol/L、pH 9 的 CTAC 胶体分散体系及 UV 照射 150 s 的最佳实验条件下,对

系列质量浓度(12 ~ 2 560 $\mu\text{g/L}$) 甲嘧磺隆的测定数据进行回归分析,相关系数 $r = 0.998$ 。从分析结果(表 2)可看出,在 CTAC 胶体分散体系中,PCF 法检测甲嘧磺隆的最低检测限(LOD)达到 7 $\mu\text{g/L}$,低于磺酰脲类除草剂的最大残留限量标准^[5],且低于高效液相色谱法紫外检测器在不同介质中的检测限值(10 ~ 20 $\mu\text{g/L}$)^[6]。

2.6 CTAC 胶体分散体系 PCF 法对自然水样中甲嘧磺隆的检测结果

结果见表 3。12 个添加水平下甲嘧磺隆的平均回收率为 $96.9\% \pm 2.2\%$,表明所建立的 CTAC 胶体分散体系 PCF 分析方法对自然水样中甲嘧磺隆

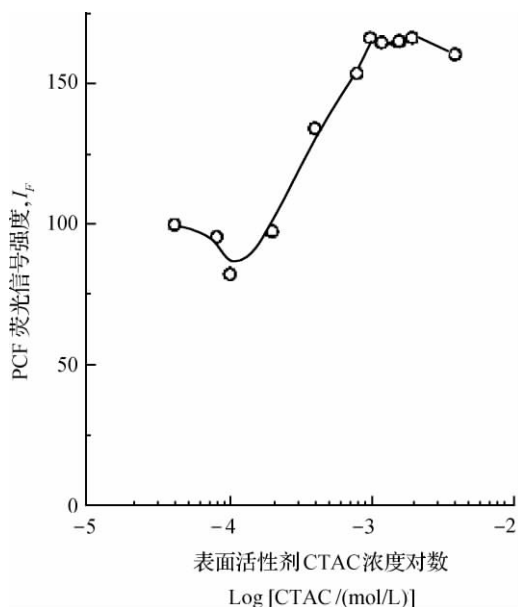


图3 表面活性剂 CTAC 浓度对数值与甲嘧磺隆 PCF 荧光信号强度的关系

Fig. 3 The plot about relationship between the logarithm of CTAC concentration and the PCF intensity of sulfometuron-methyl

注(Note): 甲嘧磺隆浓度(Conc. of sulfometuron-methyl) $c = 10^{-5}$ mol/L $\lambda_{ex} = 290$ nm $\lambda_{em} = 341$ nm $t_{irr} = 150$ s $pH = 9$ 。

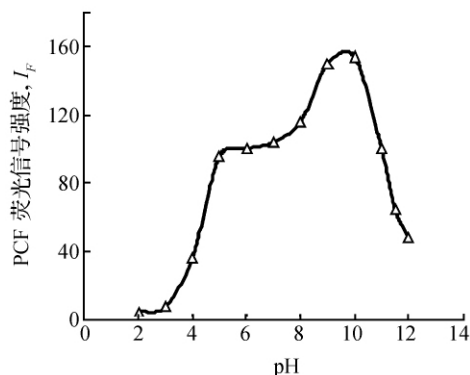


图4 pH 对甲嘧磺隆 PCF 荧光信号强度的影响
Fig. 4 Effect of pH on the PCF intensity of sulfometuron-methyl

注(Note): 甲嘧磺隆浓度(Conc. of sulfometuron-methyl) $c = 10^{-5}$ mol/L $\lambda_{ex} = 291$ nm $\lambda_{em} = 343$ nm $t_{irr} = 200$ s。

的检测效果较理想,可用于自然水样中残留甲嘧磺隆的测定。

3 结论与讨论

1) 胶体介质中的甲嘧磺隆经过一定时间的 UV 照射,可产生强荧光产物。采用 2×10^{-3} mol/L、pH 9 的 CTAC 胶体分散体系及 UV 照射 150 s 是 PCF 法检测甲嘧磺隆的最佳条件。

2) 在所确立的最佳测定条件下,甲嘧磺隆浓度与荧光信号强度成线性关系,相关系数 $r = 0.997$, 检测限(LOD) 可达 $7 \mu\text{g/L}$ 。

表2 CTAC 胶体分散体系 PCF 法测定甲嘧磺隆的分析结果

Table 2 Analytical figure of merit for determination of sulfometuron-methyl by PCF method in CTAC colloidal dispersion

$\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ (nm)	质量浓度范围 Mass conc. range/($\mu\text{g/L}$)	log-log 标准 曲线斜率 k	相关系数 r	检测限 LOD($S/N = 3$)/($\mu\text{g/L}$)	t_{irr}^{opt}/s	相对标准偏差 RSD($n = 4$) /%
290/341	12 ~ 256 0	1.05	0.998	7	150	1.3

表3 CTAC 胶体分散体系 PCF 法对添加了甲嘧磺隆的华家池自然水样的测定结果

Table 3 Determination of sulfometuron-methyl in spiked Huajiachi water samples by PCF method in CTAC colloidal dispersion

甲嘧磺隆质量浓度 Mass conc. of sulfometuron-methyl/(μg/L)		回收率	平均回收率
添加量 Added amount	检测值 Found concentration	Recovery /%	Average recovery /%
12.3	12.5	101.4	96.9 ±2.2
29.7	28.5	95.8	
62.4	62.0	99.3	
113.3	107.3	94.7	
223.1	217.5	97.5	
411.2	397.6	96.7	
803.7	790.0 ±2.4	98.3	
1 061.4	1 020.0 ±10.7	96.1	
1 367.4	1 349.6 ±11.3	98.7	
1 641.5	1 551.2 ±5.9	94.5	
2 523.4	2 366.9 ±12.1	93.8	
3 211.2	3 095.6 ±15.3	96.4	

3) CTAC 胶体分散体系 PCF 法可用于测定自然环境中较低浓度的甲嘧磺隆残留,添加回收率试验重现性较好。

采用经典的 HPLC 法测定磺酰脲类除草剂对色谱柱要求较高,单个样品测定耗时较长^[5-8];毛细管电泳法是采用强电场的液相分离进行测定,要求被检测物质为离子态或强极性,只适用于特定结构化合物或衍生化后产物的分析,限制了其检测的普遍适用性^[20];酶联免疫法测定磺酰脲类除草剂残留时采用的是化学发光免疫法,专一性强,也只能检测特定结构的样品,且其抗体的制备较为困难^[17-19];生物测定法是采用敏感植物作试材,效果直接,但周期较长^[16]。与上述测定方法相比,虽然 PCF 法的检测灵敏度相对低一些,但其线性范围宽、测定时间相对较短、可批量测定等优势明显,可作为快速、批量甄别和检测磺酰脲类除草剂的方法。若将 PCF 法与 HPLC、毛细管电泳、酶联免疫等方法结合,将会为磺酰脲类除草剂的痕量分析开辟一条更有效的新途径。通过 PCF 法,实现了对甲嘧磺隆这类无荧光特征物质的荧光检测,拓宽了荧光分析法在残留检测中的应用范围。

参考文献:

- [1] CHALEFF R S, RAY T B. Herbicide-resistant mutants from tobacco cell cultures[J]. *Science*, 1984, 223: 1145 - 1151.
- [2] LIU Jin-sheng(刘金胜), KOU Jun-jie(寇俊杰), LIU Gui-long(刘桂龙). 磺酰脲类除草剂的应用研究进展[J]. *Pesticides(农药)* 2007, 46(3): 145 - 147.
- [3] LIU Jin-sheng(刘金胜), HU Jun(胡均). 磺酰脲类除草剂与杂草对其抗性的研究进展[J]. *Weed Sci(杂草科学)* 2006(4): 1 - 3.
- [4] WEI Dong-bin(魏东斌), ZHANG Ai-qian(张爱茜), HAN Shuo-kui(韩朔葵) et al. 磺酰脲类除草剂研究进展[J]. *Adv Environ Sci(环境科学进展)*, 1999, 7(5): 34 - 42.
- [5] LÜ Xiao-ling(吕晓玲), SHE Yong-xin(佘永新), WANG Rong-yan(王荣艳) et al. 磺酰脲类除草剂残留检测技术及其研究进展[J]. *J Instrum Anal(分析测试学报)*, 2009, 28(7): 875 - 880.
- [6] QI Xun(齐勋), YE Fei(叶非). 磺酰脲类除草剂的高效液相色谱法残留检测技术的研究进展[J]. *Pestic Sci Admin(农药科学与管理)* 2009, 30(10): 42 - 46.
- [7] ZHOU Q X, WANG W D, XIAO J P. Preconcentration and determination of nico-sulfuron, thifensulfuron-methyl and metsulfuron-methyl in water samples using carbon nanotubes packed cartridge in combination with high performance liquid chromatography[J]. *Anal Chimica Acta* 2006, 559: 200 - 206.
- [8] WANG H, LI Y, YONG L et al. Simultaneous determination of sulfonylurea and diphenylether herbicide residues in soybean and rice by high performance liquid chromatography[J]. *Chin J Chromatogr* 2007, 25(4): 536 - 540.
- [9] HOWARD A L, TAYLOR L T. Quantitative supercritical fluid extraction of sulfonyl urea herbicides from aqueous matrices via solid-phase extraction disks[J]. *J Chromatogr Sci*, 1992, 30: 374 - 382.
- [10] NIE Si-qiao(聂思桥), CHEN Jiu-xin(陈九星), WU Zhi-hua(吴志华) et al. 噻吩磺隆在花生上的残留分析[J]. *Pesticides(农药)* 2007, 46(9): 625 - 627.
- [11] ZAHNOW E W. Analysis of the herbicide chlorsulfuron in soil by liquid chromatography[J]. *J Agric Food Chem* 1982, 30: 854 - 857.
- [12] ZAHNOW E W. Analysis of the herbicide sulfometuron methyl in soil and water by liquid chromatography[J]. *J Agric Food Chem* 1985, 33: 479 - 483.
- [13] ZHENG Tian(郑天), TU Chun-yan(屠春燕). 高效液相色谱法和液相色谱-质谱联用技术在食品工业上的应用[J]. *J Nanjing Univ Technol(南京工业大学学报)* 2004, 26(2): 99 - 105.
- [14] TARBIN J A, CLARKE P, SHEARER G. Screening of sulphonamides in egg using gas chromatography-mass-selective detection and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr B* 1999, 729(1): 127 - 138.
- [15] FRANÇOIS P, PHILIPPE B, LUCIEN K et al. Trace analysis of sulfonylurea herbicides and their metabolites in water using a combination of off-line or on-line solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Anal Bioanal Chem* 2007, 388: 1265 - 1273.
- [16] WALKER A, BROWN P A. Measurement and prediction of chlorsulfuron persistence in soil[J]. *Bull Environ Contam Toxicol* 1983, 30: 365 - 372.
- [17] GHILDYAL R, KARIOFILLIS M. Determination of triasulfuron in soil: affinity chromatography as a soil extract cleanup procedure[J]. *J Biochem Biophys Methods*, 1995, 30(2-3): 207 - 215.
- [18] JAEKOO L, AHN K C, PARK O S et al. Development of an immunoassay for the residues of the herbicide bensulfuron-methyl[J]. *J Agric Food Chem* 2002, 50(7): 1791 - 1803.
- [19] YAZYNNINA E V, ZHERDEV A V, EREMIN S A et al. Development of enzyme immunoassays for the herbicide chlorsulfuron[J]. *Appl Biochem Microbiol* 2002, 38(1): 9 - 14.
- [20] XIE Xiao-mei(谢晓梅), LIAO Min(廖敏). 毛细管电泳定量测定稻田土壤中痕量磺酰脲类除草剂残留[J]. *Chin J Pestic Sci(农药学报)* 2004, 6(2): 57 - 61.
- [21] COLY A, AARON J J. Simultaneous determination of binary mixtures of sulfonylurea herbicides in water by first derivative photochemically induced spectrofluorimetry[J]. *J AOAC Int*, 2001, 84: 1745 - 1750.
- [22] PATEL B M, MOYE H A, WEINBERGER R. Postcolumn formation of fluorophores from nitrogenous pesticides by UV photolysis[J]. *Talanta* 1991, 38(8): 913 - 922.
- [23] ZHENG W, YATES S R, PAPIERNIK S K. Transformation kinetics and mechanism of the sulfonylurea herbicides pyrazosulfuron ethyl and halosulfuron methyl in aqueous solutions[J]. *J Agric Food Chem* 2008, 56: 7367 - 7372.
- [24] CHOUDHURY P P, DUREJA P. Studies on photodegradation of chlorimuron-ethyl in soil[J]. *Pestic Sci* 1997, 51: 201 - 205.
- [25] HAY J V. Chemistry of sulfonylurea herbicides[J]. *Pestic Sci*, 1990, 29: 247 - 261.
- [26] AARON J J, COLY A. Photochemical-spectrofluorimetric determination of two pyrethroid insecticides using an anionic micellar medium[J]. *Analyst* 1996, 121: 1545 - 1549.

(责任编辑:唐静)