

凝胶色谱-固相萃取-气相色谱-串联质谱法 测定水产品中 9 种三嗪类除草剂

张华威^{1,2}, 刘慧慧^{1,3}, 田秀慧^{1,3}, 邓旭修^{1,2},
黄会^{1,2}, 韩典峰^{1,3}, 徐英江^{1,3}, 宫向红^{1,3}

(1. 山东省海洋资源与环境研究院, 山东 烟台 264006; 2. 烟台山水海产有限公司, 山东 烟台 264006;
3. 山东省海洋生态修复重点实验室, 山东 烟台 264006)

摘要:建立了水产品中 9 种三嗪类除草剂的凝胶色谱-固相萃取-气相色谱-串联质谱(GPC-SPE-GC-MS/MS)分析方法。样品采用乙酸乙酯提取,凝胶渗透过滤,石墨化碳串联氨基柱净化,选择离子监测模式测定,外标法定量。结果表明:扑灭津、阿特拉津、特丁津、西玛津、扑草净在 1.0~50.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,检出限均为 1.0 $\mu\text{g/kg}$,在 1.0~10.0 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平,平均回收率为 86.3%~119%,相对标准偏差为 5.11%~10.1%;环草津、莠灭净、特丁净、西草净在 2.0~100.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,检出限均为 2.0 $\mu\text{g/kg}$,在 2.0~20.0 $\mu\text{g/kg}$ 添加水平,平均回收率为 87.6%~112%,相对标准偏差为 5.27%~9.56%。该方法稳定、可靠,适用于水产品中 9 种三嗪类除草剂的同时测定。

关键词:三嗪类除草剂;凝胶色谱(GPC);固相萃取(SPE);水产品;气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2015)02-0177-08

doi:10.7538/zpxb.youxian.2014.0054

Determination of 9 Triazine Herbicides in Aquatic Products by GPC-SPE-GC-MS/MS

ZHANG Hua-wei^{1,2}, LIU Hui-hui^{1,3}, TIAN Xiu-hui^{1,3}, DENG Xu-xiu^{1,2},
HUANG Hui^{1,2}, HAN Dian-feng^{1,3}, XU Ying-jiang^{1,3}, GONG Xiang-hong^{1,3}

(1. Shandong Marine Resource and Environment Research Institute, Yantai 264006, China;

2. Yantai Shanshui Seafood Co. Ltd, Yantai 264006, China;

3. Shandong Province Key Laboratory of Restoration for Marine Ecology, Yantai 264006, China)

Abstract: A method for determination of 9 triazine herbicides residues in aquatic products by gel permeation chromatography-solid phase extraction-gas chromatography tandem mass spectrometry (GPC-SPE-GC-MS/MS) was established. The sample was extracted with ethyl acetate, then cleaned up by gel permeation chromatography and purified by carbon and NH_2 solid phase extraction column. The analytes were determined

收稿日期:2014-03-04;修回日期:2014-04-21

基金项目:山东省科学技术发展计划项目(2012GHY11517);山东省水生动物营养与饲料泰山学者岗位项目(2007-2012);烟台市科技发展计划项目(2012134)资助

作者简介:张华威(1989—),男(汉族),山东临沂人,助理工程师,从事食品质量与安全研究。E-mail:vipzhw@126.com

通信作者:宫向红(1968—),女(汉族),山东烟台人,研究员,从事食品质量与安全研究。E-mail:ggxxhh123@163.com

网络出版时间:2014-08-20;网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7538/zpxb.youxian.2014.0054.html

in selected ion monitoring and quantified by external method. Propazine, atrazine, terbutylazine, simazine and cyprazine show good linearity in the range of 1.0-50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, and the detection limits of the five analytes are 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The average recoveries range from 86.3% to 119% when spiked at 1.0-10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with relative standard deviations from 5.11% to 10.1%. Simetryn, prometryn, ametryn and terbutryn show good linearity in the range of 2.0-100.0 $\mu\text{g}/\text{L}$, and the detection limits are 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The average recoveries range from 87.6% to 112% when spiked at 2.0-20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with relative standard deviations from 5.27% to 9.56%. The method is stable and reasonable, and which can be used for the determination of 9 triazine herbicides residues in aquatic products.

Key words: triazine herbicides; gel permeation chromatography(GPC); solid phase extraction (SPE); aquatic products; gas chromatography-tandem mass spectrometry(GC-MS/MS)

三嗪类除草剂是一类通过抑制植物光合作用而发挥作用的 高效选择性除草剂,在世界范围内应用于农作物防除杂草的历史已有几十年。这类化合物结构特殊、化学性质较稳定、适用范围广、用量大,能够通过河流、沉降等方式进入环境,且长期存在于作物、环境水体和土壤中^[1]。研究表明,环境水体中的阿特拉津会在鲫鱼体内产生富集效应^[2],并能抑制斑马鱼的生长繁殖^[3];水产养殖中用于清除有害藻类的扑草净,在海参中也会产生富集效应^[4]。水产品中残留的三嗪类除草剂通过食物链进入人体后,会破坏人体的正常生理平衡,如阿特拉津会影响人体的内分泌系统,导致畸形、诱导有机体突变,是可能的致癌物质^[5],因此世界多国已将阿特拉津列入内分泌干扰剂化合物名单^[6]。目前,三嗪类除草剂残留的检测主要集中在谷物^[7-8]、蔬菜^[9-10]和环境样品^[11-17]中,而对于水产品中三嗪类除草剂残留的检测相对较少。随着生活水平的日益提高以及近年来食品安全事件频发,人们对食品安全的关注度也在不断提高,而我国尚未制定水产品中三嗪类除草剂的标准分析方法和残留限量,因此,建立水产品中三嗪类除草剂的残留检测方法非常必要。

目前,常用的三嗪类除草剂检测方法有气相色谱法(GC)^[12]、气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)^[13]、液相色谱法(HPLC)^[14-15]、液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[16]等,常用的样品净化方法有液-液萃取^[18]、固相萃取^[19-22]和凝胶渗透色谱法^[23]。与单纯的色谱法相比,色谱-质谱联用法在定性及定量方面更加可靠;虽然 HPLC-MS/MS 具有较高的灵敏度,但其

操作和维护成本高,对操作人员要求较高。

本研究拟采用凝胶渗透色谱与固相萃取法联用对样品进行前处理净化,气相色谱-串联质谱法对 9 种三嗪类除草剂进行分离检测,以期达到更好的净化及分离检测目标化合物的目的。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

6890N/5973N 气相色谱-质谱联用仪:美国 Agilent 公司产品;KQ-600E 超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司产品;Accuprep Mps 凝胶色谱仪:美国 J2 Scientific 公司产品;ASPEC XL4 十全自动固相萃取仪:法国 Gilson 公司产品;Laborota 4001 旋转蒸发器:德国 Heidolph 公司产品;N-EVAPTM112 氮吹仪:美国 Organomation Associates 公司产品;Milli-Q Gradient 超纯水仪:法国 Millipore 公司产品;TGL-10C 高速离心机:上海安亭科学仪器厂产品。

乙酸乙酯、丙酮、正己烷(色谱纯):美国 Merck 公司产品;环己烷(色谱纯):美国 Tedia 公司产品;石墨化碳柱(500 mg/6 mL):Bond Elut 公司产品;氨基柱(500 mg/3 mL):上海安谱科学仪器有限公司产品;实验用水均为去离子水。

扑灭津(propazine)、阿特拉津(atrazine)、特丁津(terbutylazine)、西玛津(simazine)、环草津(cyprazine)、扑草净(prometryn)、莠灭净(ametryn)、特丁净(terbutryn)和西草净(simetryn)标准品(纯度均大于 98.0%,其中莠灭净大于 96.0%);均为德国 Dr. Ehrenstorfer 公司产品,结构式示于图 1。

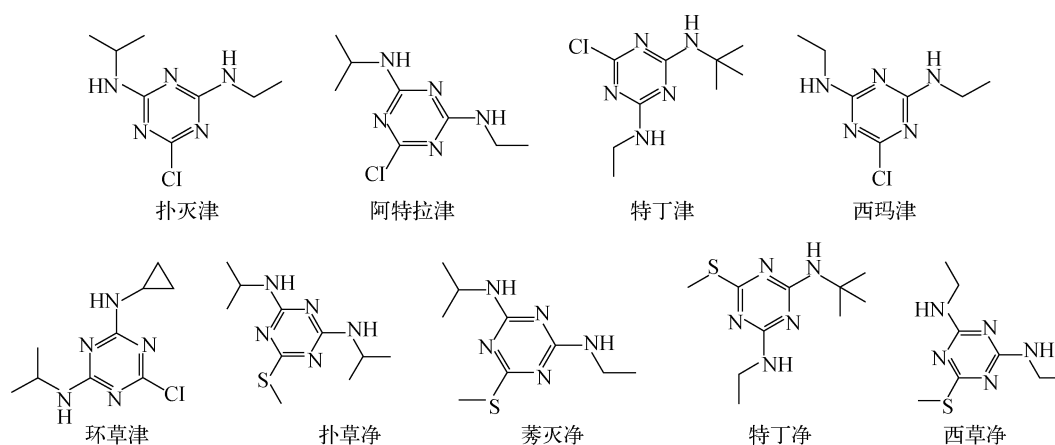


图1 9种三嗪类除草剂结构式

Fig. 1 Structures of 9 triazine herbicides

1.2 样品的前处理

取5 g样品于50 mL塑料离心管中,加入25 mL乙酸乙酯匀浆30 s,超声提取20 min,以4 000 r/min离心10 min,将上清液转移至150 mL鸡心瓶中,再加入20 mL乙酸乙酯,重复提取1次,合并上清液,于40 °C下旋转蒸干后,使用环己烷乙酸乙酯溶液(1:1, V/V)复溶,并定容至10 mL;然后通过凝胶色谱仪净化,收集净化液,于40 °C旋转蒸干,以2 mL正己烷复溶;通过石墨化碳柱串联氨基柱净化,收集洗脱液,于氮吹仪上40 °C吹至近干,用乙酸乙酯定容至0.5 mL,上机测定。

1.3 仪器条件

1.3.1 凝胶色谱条件 凝胶渗透色谱柱:玻璃柱(300 mm×25 mm);凝胶填料:Bio Beads(S-X3),200~400目,25 g;流动相:环己烷乙酸乙酯溶液(1:1, V/V);流速4.7 mL/min;流出液收集时间7.5~15 min。

1.3.2 色谱条件 色谱柱:DB-17 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气:高纯氦气;柱流速1 mL/min;进样口温度250 °C;进样方式:无分流进样;进样量1 μL;程序升温:初温50 °C,保持1 min,以20 °C/min升至220 °C,保持2 min,再以2 °C/min升至230 °C,然后以30 °C/min升至280 °C,保持5 min。

1.3.3 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;接口温度280 °C;四极杆温度150 °C;离子源温度230 °C;扫描方式:选择离子监测(SIM)模式。

2 结果与讨论

2.1 特征离子的选择

使用全扫描模式对9种三嗪类除草剂进行扫描,得到总离子流图,在保证仪器分辨率和灵敏度的条件下,选择相对丰度高的离子作为定量离子和特征离子。以扑草净为例,根据离子丰度选取其特征离子为 m/z 241、184、226,选择其中丰度最高的 m/z 241为定量离子,其质谱图示于图2。9种三嗪类除草剂的相对分子质量、定量离子、定性离子及其丰度比列于表1。

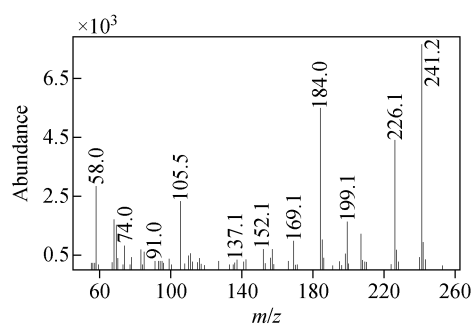


图2 扑草净的全扫描质谱图

Fig. 2 Ions chromatogram for prometryn in full scan mode

2.2 萃取溶剂的选择

根据相关文献,乙酸乙酯^[13]、乙腈^[7]、甲醇^[9]和丙酮^[8]均对三嗪类除草剂有很好的提取效果。分别采用上述4种溶剂对样品进行萃取实验,结果发现,4种溶剂的提取效率均能达到90%以上,采用乙腈或甲醇时会萃取出较多水

表 1 9种除草剂的相对分子质量、定量离子、定性离子及其丰度比

Table 1 Relative molecular mass, quantitative ions, qualitative ions and abundance ratios of 9 triazine herbicides

化合物名称	保留时间/min	相对分子质量	定量离子(m/z)及其丰度比	定性离子(m/z)及其丰度比
扑灭津	11.087	229	214(100)	229(66)、186(16)
阿特拉津	11.273	215	200(100)	173(30)、158(19)
特丁津	11.331	229	214(100)	173(40)、229(33)
西玛津	11.453	201	186(100)	173(74)、158(52)
环草津	12.810	227	212(100)	170(38)、207(32)
扑草净	13.000	241	241(100)	184(73)、226(59)
莠灭净	13.269	227	227(100)	170(36)、185(26)
特丁净	13.445	241	185(100)	241(92)、170(77)
西草净	13.523	213	213(100)	170(36)、185(15)

分,导致萃取液不易蒸干;采用丙酮时会萃取出较多色素和水分,导致萃取液不易净化,且不易蒸干;而采用乙酸乙酯时所萃取的水分和色素相对最少。因此,选用乙酸乙酯作为萃取溶剂。

2.3 凝胶色谱净化的选择

由于大部分水产品中含有脂肪等大分子物质,导致样品上机测定时出现较多杂峰,影响测定结果。因此,本实验在样品萃取完成后,将萃取液通过凝胶色谱仪进行过滤净化,去除脂肪等大分子杂质。

移取 2 mL 乙酸乙酯与环己烷的混合标准溶液(1:1,V/V)至样品瓶中,加入 1 mL 玉米油,混匀,用乙酸乙酯环己烷溶液(1:1,V/V)定容至 10 mL,按照 1.3.1 节条件进样,调节流速,使玉米油与 9 种三嗪类除草剂的分离度均不低于 85%,采集 254 nm 下的色谱图,根据标准物质出峰时间确定流出液的收集时间为 7.5~15 min。

实验表明,9 种三嗪类除草剂的回收率均在 98.2%~103%之间,符合实验测定要求。

2.4 固相萃取条件的选择

方法 1:使用氨基柱对样品液进行净化。将氨基柱用 3 mL 丙酮活化,再用 5 mL 正己烷完全洗脱丙酮,加入样品液,并用 5 mL 正己烷淋洗,然后使用 10 mL 正己烷丙酮溶液(6:4,V/V)洗脱,最后用 10 mL 试管接收洗脱液。

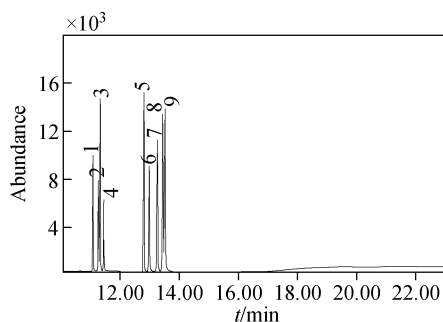
方法 2:使用石墨化碳柱串联氨基柱对样品液进行净化,实验方法同方法 1。

实验表明:方法 1 和方法 2 中三嗪类除草剂的回收率相近,分别为 83.5%~96.8%、81.6%~97.1%,但是方法 1 无法除去样品液

中的色素,而方法 2 可以将大部分的色素去除。因此,采用石墨化碳柱串联氨基柱进行净化。

2.5 线性关系

分别配制一系列标准工作溶液:准确称取 0.010 g 9 种标准品,用甲醇溶解并定容至 100 mL,使其浓度为 100 mg/L,使用前用乙酸乙酯稀释至所需的质量浓度。其中扑灭津、阿特拉津、特丁津、西玛津、扑草净的标准系列浓度分别为 1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 $\mu\text{g/L}$,环草津、莠灭净、特丁净、西草净的标准系列浓度分别为 2.0、10.0、20.0、40.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。在优化的色谱和质谱条件下进行测定,标准溶液谱图示于图 3。9 种三嗪类除草剂药物的线性方程、线性范围和相关系数列于表 2。上述 9 种化合物均呈现较好的线性关系,相关系数均大于 0.99。



注:1. 扑灭津;2. 阿特拉津;3. 特丁津;
4. 西玛津;5. 环草津;6. 扑草净;
7. 莠灭净;8. 特丁净;9. 西草净

图 3 9种三嗪类除草剂标准溶液选择离子扫描图

Fig. 3 Selected ions chromatogram of 9 triazine herbicides in SIM mode

表2 9种三嗪类除草剂的线性方程、线性范围和相关系数

Table 2 Linear equations, linearity range, correlation coefficient of 9 triazine herbicides

化合物名称	线性方程	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	相关系数
扑灭津	$y=135.8x+69.06$	1.0~50.0	0.999
阿特拉津	$y=140.6x+24.17$	1.0~50.0	0.999
特丁津	$y=244.7x-25.89$	1.0~50.0	0.999
西玛津	$y=128.5x-41.36$	1.0~50.0	0.999
环草津	$y=120.1x-74.99$	2.0~100.0	0.999
扑草净	$y=195.7x-79.27$	1.0~50.0	0.999
莠灭净	$y=171.8x-138$	2.0~100.0	0.999
特丁净	$y=97.86x-214.4$	2.0~100.0	0.998
西草净	$y=195.7x-437.2$	2.0~100.0	0.998

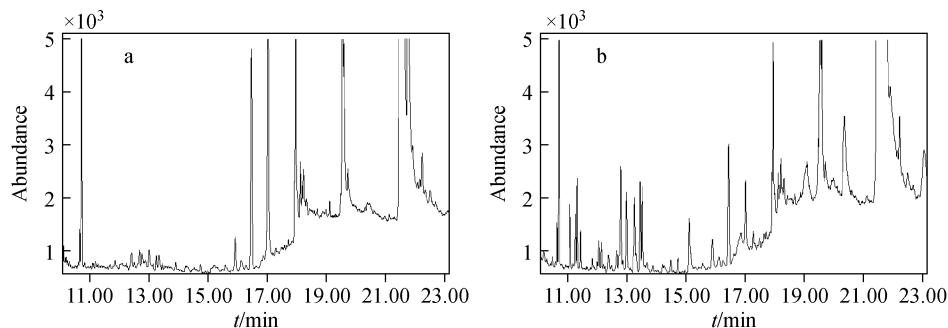
2.6 回收率、精密度和最低检出限

采用海参作为样品空白和基质添加,其空白谱图和加标谱图示于图4,回收率及变异系数情况列于表3。

2.7 实际样品结果分析

近年来,海参因其较高的保健作用受到人们的欢迎,本研究以海参为例,对取自某省的海参进行抽样检测。通过对22个海参样品进行测定,阿特拉津、扑草净、莠灭净的检出率较高;

其中阿特拉津的检出率为64%,含量在0.90~3.62 $\mu\text{g/kg}$ 之间;扑草净的检出率为23%,含量在1.52~21.3 $\mu\text{g/kg}$ 之间;莠灭净的检出率为23%,含量在1.71~2.06 $\mu\text{g/kg}$ 之间。对编号为1~10的海参样品测定的结果列于表4。某一海参样品谱图示于图5,此样品中阿特拉津含量为1.24 $\mu\text{g/kg}$,扑草净含量为4.47 $\mu\text{g/kg}$,莠灭净含量为2.06 $\mu\text{g/kg}$,其他6种三嗪类除草剂均未检出。



注:扑灭津、阿特拉津、特丁津、西玛津、扑草净的加标浓度为10 $\mu\text{g/kg}$;

环草津、莠灭净、特丁净、西草净的加标浓度为20 $\mu\text{g/kg}$

图4 海参样品空白(a)和加标(b)谱图

Fig. 4 Chromatograms of sample blank (a) and spiked concentrations (b) of *Stichopus japonicus*

表3 海参中9种三嗪类除草剂类药物的回收率及变异系数

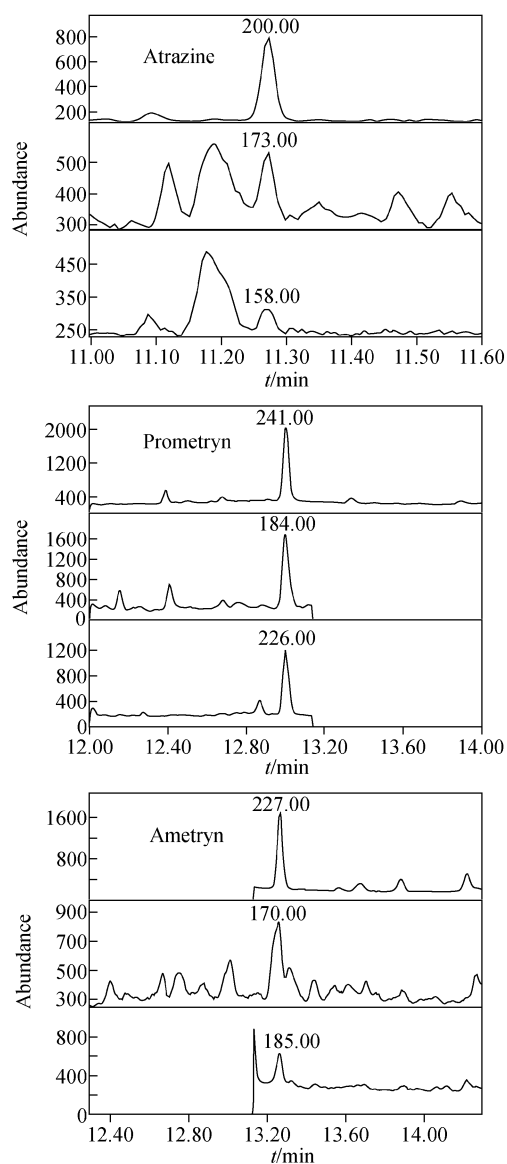
Table 3 Recoveries and relative standard deviation of 9 triazine herbicides in *Stichopus japonicus*

化合物名称	加标浓度/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标回收率/%	RSD/% ($n=6$)
扑灭津	1.0	111	6.70
	2.0	97.9	10.1
	10.0	119	8.10
阿特拉津	1.0	89.7	8.06
	2.0	95.5	7.58
	10.0	93.8	8.47
特丁津	1.0	92.6	5.11
	2.0	99.9	7.23
	10.0	102	8.32
西玛津	1.0	104	6.37
	2.0	86.3	5.78
	10.0	101	9.40
环草津	2.0	106	8.67
	4.0	98.5	6.65
	20.0	101	8.02
扑草净	1.0	98.2	9.08
	2.0	105	8.71
	10.0	114	6.79
莠灭净	2.0	96.5	7.34
	4.0	108	8.92
	20.0	98.1	5.30
特丁净	2.0	87.6	8.40
	4.0	98.3	9.56
	20.0	108	8.16
西草净	2.0	97.3	8.39
	4.0	112	5.27
	20.0	99.0	6.92

表4 海参样品中三嗪类除草剂测定结果

Table 4 Contents of triazine herbicides in 10 kinds of *Stichopus japonicus*

海参样品	待测物含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	阿特拉津	扑草净	莠灭净
1	—	6.61	—
2	1.85	11.0	—
3	—	1.52	—
4	1.24	4.47	2.06
5	—	1.80	—
6	3.62	3.04	1.76
7	1.13	4.06	1.71
8	—	13.3	—
9	0.90	21.3	—
10	—	4.21	—



注:阿特拉津、扑草净、莠灭净的含量分别为 1.24、4.47、2.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$

图5 海参样品的色谱图

Fig. 5 Chromatogram of *Stichopus japonicus* sample

3 结论

本研究建立了水产品中9种三嗪类除草剂的气相色谱-质谱联用分析方法。采用乙酸乙酯作为提取溶剂,凝胶色谱仪、石墨化碳柱串联氨基柱净化,选择合适的采集离子和升温程序,外标法定量。扑灭津、阿特拉津、特丁津、西玛津、扑草净的检出限均为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,环草津、莠灭净、特丁净、西草净的检出限均为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法灵敏度较高、操作简单,适用于水产品中9种三嗪类除草剂的定量及确证分析。

参考文献:

- [1] YANG W C. Adsorption and correlation with their thermodynamic properties of triazine herbicides on soils[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2003, 15(4): 443-448.
- [2] 陈家长,孟顺龙,胡庚东,等. 鲫鱼对除草剂阿特拉津的生物富集效应研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(6): 1 313-1 318.
CHEN Jiachang, MENG Shunlong, HU Gengdong, et al. Bioaccumulation of herbicide Atrazine in carassius auratus[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6): 1 313-1 318 (in Chinese).
- [3] 孟昭璐,刘皓慈,戎奕,等. 阿特拉津对斑马鱼影响的研究[J]. *职业与健康*, 2008, 34(3): 205-208.
MENG Zhaolu, LIU Haoci, RONG Yi, et al. Effect of Atrazine exposure on zebra fish[J]. *Occup and Health*, 2008, 34(3): 205-208 (in Chinese).
- [4] 田秀慧,官向红,徐英江,等. 除草剂扑草净在海参中的生物富集与消除效应研究[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(7): 1 580-1 585.
TIAN Xiuhui, GONG Xianghong, XU Yingjiang, et al. Accumulation and elimination of prometryn in apostichopus japonicas[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(7): 1 580-1 585 (in Chinese).
- [5] 弓爱君,叶常明. 除草剂阿特拉津(Atrazine)的环境行为综述[J]. *环境科学进展*, 1997, 5(2): 37-47.
GONG Aijun, YE Changming. Behavior of herbicide Atrazine in environment[J]. *Advances in Environmental Science*, 1997, 5(2): 37-47 (in Chinese).
- [6] RADOSEVICH M. Degradation and mineralization of atrazine by a soil bacterial isolate[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(1): 297-302.
- [7] 张敬波,董振霖,赵守成,等. 气相色谱-质谱联用法检测玉米中21种三嗪除草剂残留量[J]. *质谱学报*, 2006, 27(3): 148-154.
ZHANG Jingbo, DONG Zhenlin, ZHAO Shoucheng, et al. Simultaneous determination of triazine herbicides in maize by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2006, 27(3): 148-154 (in Chinese).
- [8] 朱春红,凌云,雍炜,等. 小麦中20种三嗪类除草剂残留量的超高效液相色谱测定[J]. *现代科学仪器*, 2007, (4): 70-73.
ZHU Chunhong, LING Yun, YONG Wei, et al. Simultaneous determination of residues of triazine herbicides in wheat by ultra performance LCTM[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2007, (4): 70-73 (in Chinese).
- [9] 张广举,李光浩,海华. 西红柿中三嗪类农药的残留检测[J]. *环境化学*, 2007, 26(6): 862-863.
ZHANG Guangju, LI Guanghao, HAI Hua. Determination of residues of triazine herbicides in tomatoes[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(6): 862-863 (in Chinese).
- [10] LI N, JIN H, NIAN L, et al. Pneumatic nebulization gas-solid extraction of triazine herbicides in vegetable[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1 304: 18-27.
- [11] 俞志刚,刘波,姜兆华,等. SPE/RRLC-MS法监测哈尔滨饮用水源中三嗪类除草剂多残留量[J]. *化学试剂*, 2009, 31(8): 614-618.
YU Zhigang, LIU Bo, JIANG Zhaohua, et al. Monitoring of triazine herbicides residues in drinking water source of Harbin by SPE/RRLC-MS[J]. *Chemical Reagents*, 2009, 31(8): 614-618 (in Chinese).
- [12] 李卫建,聂志强,蔡彦明,等. 气相色谱法同时测定土壤中13种三嗪类除草剂残留量的方法研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(1): 211-215.
LI Weijian, NIE Zhiqiang, CAI Yanming, et al. Simultaneous determination of residues of 13 varieties of triazine herbicide in soil by gas chromatography[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(1): 211-215 (in Chinese).
- [13] 杨梅,林忠胜,姚子伟,等. 气相色谱-质谱联用检测环境水体中的三嗪类除草剂[J]. *现代农药*, 2007, 6(1): 23-26.
YANG Mei, LIN Zhongsheng, YAO Ziwei, et al. Determination of triazine herbicide in environmental water by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Modern Agrochemicals*, 2007, 6(1): 23-26 (in Chinese).
- [14] 董丽娴,陈玲,李竺,等. 水中三嗪类除草剂的检测与分析质量控制[J]. *安全与环境学报*, 2006, 6(5): 35-38.

- DONG Lixian, CHEN Ling, LI Zhu, et al. Quality assurance/quality control for monitoring and analysis of trace triazines in water[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2006, 6(5): 35-38(in Chinese) .
- [15] 杨文武, 马永刚, 张宗祥. 高效液相色谱法测定水中7种三嗪类除草剂[J]. *环境监测管理与技术*, 2010, 22(6): 55-57.
YANG Wenwu, MA Yonggang, ZHANG Zongxiang. Determination of seven kinds of triazine herbicide residues in water by HPLC[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2010, 22(6): 55-57(in Chinese) .
- [16] NEIL C, PAUL S. 液相色谱/质谱用于饮用水和地下水中的苯脲及三嗪草类除草剂的确认分析[J]. *环境化学*, 2003, 22(5): 516-519.
NEIL C, PAUL S. Determination of phenylurea and triazine herbicide in drinking water and groundwater by liquid chromatography/mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(5): 516-519(in Chinese).
- [17] SANAGI M M. Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic droplet for the determination of triazine herbicides in water and sugarcane samples[J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(2): 557-562.
- [18] 卜伟, 陈军. 水中除草剂阿特拉津的测定[J]. *安全与环境工程*, 2007, 14(3): 22-24.
BU Wei, CHEN Jun. Arab League Tela Tianjin determination in water weed killer[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2007, 14(3): 22-24 (in Chinese).
- [19] 张广举, 李光浩, 海华. SPE-HPLC/UV 法同时检测牛奶中5种三嗪类除草剂的残留[J]. *大连民族学院学报*, 2008, 10(1): 17-19.
ZHANG Guangju, LI Guanghao, HAI Hua. Simultaneous determination of five triazinic herbicides in bovine milk based on SPE-HPLC/UV [J]. *Journal of Dalian Nationalities University*, 2008, 10(1): 17-19(in Chinese).
- [20] SEE H H, SANAGI M M. Determination of triazine herbicides using membrane-protected carbon nanotubes solid phase membrane tip extraction prior to micro-liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1 217(11): 1 767-1 772.
- [21] DJOZAN D. Preparation of new solid phase micro extraction fiber on the basis of atrazine-molecular imprinted polymer: Application for GC and GC/MS screening of triazine herbicides in water, rice and onion[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 616(2): 152-159.
- [22] BASHEER C. Hollow fiber membrane-protected solid-phase microextraction of triazine herbicides in bovine milk and sewage sludge samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1 047(2): 189-194.
- [23] 聂志强, 李卫建, 刘潇威, 等. 凝胶渗透色谱净化-气质联用法测定土壤中三嗪类除草剂[J]. *分析试验室*, 2008, 27(12): 80-83.
NIE Zhiqiang, LI Weijian, LIU Xiaowei, et al. Determination of triazine herbicides in soil by gel permeation chromatography and gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2008, 27(12): 80-83 (in Chinese).