

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.03.2016071805

苏趋, 刘彬, 洪军, 等. 加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定土壤中11种三嗪类除草剂[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 628-634.

SU Qu, LIU Bin, HONG Jun, et al. Determination of eleven triazine pesticides in soil samples by accelerated solvent extraction-high performance liquid chromatography [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 628-634.

加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定 土壤中11种三嗪类除草剂*

苏趋¹ 刘彬² 洪军¹ 李爱民² 贺小敏² 吴昊² 郭丽^{2**}

(1. 中国地质大学环境学院, 武汉, 430074; 2. 湖北省环境监测中心站, 武汉, 430074)

摘要 通过对加速溶剂萃取(ASE)条件、固相萃取小柱净化(SPE)条件和高效液相色谱(HPLC)仪器分析条件进行优化,建立了“ASE提取-SPE净化-HPLC分析”同时测定土壤中西玛津、莠去通、西草净、莠去津、丁通、扑灭通、莠灭净、扑灭津、特丁津、扑灭净、去草净共11种三嗪类除草剂残留量方法。土壤样品经丙酮:二氯甲烷(1:1)提取,提取液浓缩后经固相萃取小柱净化,高效液相色谱法-二极管阵列检测器(DAD)测定,外标法定量。11种三嗪类除草剂在0.05—5.0 mg·L⁻¹范围内线性良好,相关系数在0.9998—0.9999之间。方法检出限在2.0×10⁻³—4.1×10⁻³ mg·kg⁻¹之间,对实际土壤进行高、中、低浓度分别为500.0、100.0、20.0 μg·kg⁻¹的加标测定,平行分析(*n*=6)的相对标准偏差(RSD)均在15%以内,三嗪类除草剂回收率在62.7%—100.1%之间。该方法能够满足土壤中多种三嗪类除草剂残留量的检测需要。

关键词 加速溶剂萃取, SPE柱, 三嗪类除草剂, 高效液相色谱法, 土壤。

Determination of eleven triazine pesticides in soil samples by accelerated solvent extraction-high performance liquid chromatography

SU Qu¹ LIU Bin² HONG Jun¹ LI Aimin² HE Xiaomin² WU Hao² GUO Li^{2**}

(1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China;

2. Environmental Monitoring Center, Hubei, Wuhan, 430074, China)

Abstract: An analytical method was developed for the determination of 11 triazine pesticides in soil by high performance liquid chromatography (HPLC) with accelerated solvent extraction (ASE) and solid phase extraction (SPE) column purification. The factors such as instrumental conditions of ASE, conditions for SPE purification and chromatographic conditions were optimized. In this study, the soil samples were extracted with acetone: dichloromethane (1:1) using ASE, enriched and then cleaned up with SPE column. The HPLC analysis followed by diode array detector (DAD) was performed, and quantitative analysis was conducted by the external standard method. The results showed that the 11 triazine herbicides were effectively separated using the above method. The linear regression analysis data indicated that there was a good linear relationship between response and concentration in the range 0.05—5.0 mg·L⁻¹, and the correlation coefficients were 0.9998—0.9999. The limits of detection (LOD) of this method ranged from 2.0×10⁻³ to 4.1×10⁻³ mg·kg⁻¹. The method was also validated by analyzing spiked soil samples at three levels (500.0, 100.0 and 20.0 μg·kg⁻¹).

2016年7月18日收稿(Received: July 18, 2016).

* 环境保护部标准制修订项目(2015-20)资助。

Supported by the Standard Setting Project of Ministry of Environmental Protection of China(2015-20).

** 通讯联系人, Tel:18971566990, E-mail:guoli_2008@163.com

Corresponding author, Tel:18971566990, E-mail:guoli_2008@163.com

The average recoveries of the 11 triazine herbicides in spiked soils ranged from 62.7% to 100.1%, the relative standard deviations (RSD) were all within 15%. The performance of the method was further validated by analysis of regional soil sample. Similarly, the overall results confirmed that the analytical method could meet the requirements for the simultaneous determination of 11 triazine herbicides residues in soil.

Keywords: accelerated solvent extraction, SPE, triazine pesticides, high performance liquid chromatography, soil.

三嗪类除草剂作为预防农田杂草生长的高效除草剂在世界范围内被广泛使用,其以 3 个碳和 3 个氮对称排列的六元环结构为母体,又被称作均三氮苯类除草剂.由于三嗪类除草剂在农业上的大量使用,近年来在土壤^[1-2]、地下水^[3]、地表水^[4-5]、食品^[6-7]中不断检测到该类除草剂的残留.自然环境介质中三嗪类除草剂的残留威胁了农业生态安全,且经人体摄入后会产生“三致”危害.世界卫生组织(World Health Organization, WHO)^[8]、美国环保署(U.S. Environmental Protection Agency, US EPA)^[9]、欧盟(European Union, EU)^[10]、我国卫生部^[11]等组织或机构均对不同环境介质中的三嗪类除草剂限值作了规定.土壤中三嗪类除草剂是地表水、地下水以及农作物中该类除草剂的主要来源,通过分析土壤中三嗪类除草剂残留量可以间接地了解其它介质中该类物质的含量,因此,建立一种快速有效测定土壤中三嗪类除草剂含量的方法具有深远的意义.

在有关土壤样品三嗪类除草剂的提取方式中,索氏提取效率高,但提取时间长,消耗溶剂多,不利于大量样品的处理^[12];微波萃取一般选用与常规法不同的溶剂(苯、甲苯、异辛烷等),在实际应用中受到一定限制^[13];超声波提取中需要考虑的参数较多(溶剂、溶剂体积、pH、提取时间、温度、盐度等)^[14]. ASE 因具有提取速度快、有机溶剂用量少、使用安全等优势得到广泛使用^[15].在报道较多的净化方法中,QuechERS 净化^[16]方便快捷,但由于土壤基质成分的复杂性使其很容易出现基质干扰;凝胶渗透色谱法(GPC)对于相对分子质量相近而化学结构不同的物质,难以将其完全分离纯化,且该法试剂用量大^[17].固相萃取小柱净化操作简单,并且可以有效排除杂质干扰^[15].

本实验通过对 ASE 萃取三嗪类除草剂的提取效率以及弗罗里土柱(Florisi)、氨基柱(Aminopropyl)、氨基柱(Amino)、C18 柱(C18)、硅胶柱(Silica)等 5 种固相萃取柱净化效果进行探究,建立了“ASE 萃取-SPE 净化-HPLC 分析”方法,同时测定土壤中西玛津、莠去通、西草净、莠去津、仲丁通、扑灭通、莠灭净、扑灭津、特丁津、扑灭净、去草净共 11 种三嗪类除草剂的残留量.结果表明,该方法操作简单,实用性好,各项指标满足环境农药残留检测的需要.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器与试剂

Agilent 1200 型高效液相色谱仪,配自动进样器和二极管阵列检测器,美国 Agilent 科技有限公司; ASE350 型加速溶剂萃取仪,美国戴安公司;TurboVap II 型氮吹浓缩仪,美国 Caliper 公司;Agela Cleanert® Florisil SPE 小柱(6 mL, 500 mg),美国 Agela 公司;Waters Sep-Pak® Vac 6cc Silica SPE 小柱(6 mL, 500 mg),美国 Waters 公司;Agela Cleanert® ODS C18 SPE 小柱(6 mL, 500 mg),美国 Agela 公司;Agela 氨基小柱(6 mL, 500 mg),美国 Agela 公司;Agela 氨基小柱(6 mL, 500 mg),美国 Agela 公司;色谱柱 Eclipse XDB-C18(250 mm×4.6 mm I.D, 5 μm),美国 Agilent 科技有限公司;玻璃氮吹管;玻璃滴管;2 mL 棕色玻璃进样小瓶;微量注射器(10 μL, 25 μL).

11 种三嗪类标液(M-619M, 100 mg·L⁻¹),美国 AccuStandard 公司,包含西玛津、莠去通、西草净、莠去津、仲丁通、扑灭通、莠灭净、扑灭津、特丁津、扑灭净、去草净;丙酮(农残级),美国 JT Baker 公司;正己烷(农残级),美国 JT Baker 公司;二氯甲烷(农残级),美国 JT Baker 公司;乙腈(农残级),美国 JT Baker 公司;石英砂(500 g),国药集团化学试剂有限公司,使用前 500 °C 烘 5 h.

1.2 样品采集与处理

参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)规定采集及保存土壤样品,样品采集于湖北省某

地水稻田,采集后的土壤样品放置于风干盘中风干.风干后的样品去除杂物,经粗磨后过 60 目筛,充分混匀后分装保存于磨口棕色广口玻璃瓶中.

1.3 液相色谱分析条件

流动相乙腈-水,流速 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,检测器:二极管阵列检测器(DAD),检测波长 220 nm ,进样量 $10 \text{ } \mu\text{L}$.梯度洗脱程序见表 1.

表 1 流动相洗脱程序

Table 1 Elution program of mobile phase

时间 Time/min	水 Water/%	乙腈 Acetonitrile/%	时间 Time/min	水 Water/%	乙腈 Acetonitrile/%
0	75	25	40.0	50	50
20.0	75	25	50.0	50	50
30.0	65	35	51.0	75	25

1.4 ASE 条件

称取 10.0 g 土壤样品和适量石英砂,加标 $2.0 \text{ } \mu\text{g}$ 后混合均匀,转移至 34 mL 不锈钢萃取池中静置过夜.在 10.3 MPa 条件下,预热 5 min ,静态提取 5 min ,吹扫 90 s ,设置温度与循环次数,将提取液转移至玻璃氮吹管,在 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下氮吹浓缩,转换溶剂为甲醇,定容至 1 mL .

1.5 质量控制

采用全程空白、平行分析($n=6$)和加标回收实验对分析过程进行质量控制.全程空白即以石英砂作空白样,与实际土壤样品一起完成全部分析流程,用以考察实验过程的沾污情况;平行分析($n=6$)即称取 6 份相同质量的同一批次实际土壤样品,分别完成全部分析流程,用以考察分析方法的精密度;加标回收实验即在样品处理前于实际土壤样品中加入一定量的 11 种三嗪类除草剂标准溶液,与实际土壤样品同时完成全部分析流程,测定其回收率,用以考察分析方法的准确度.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 目标化合物的定性

根据目标化合物的物理化学性质,设定如 1.3 节所述的仪器条件.将 11 种三嗪类除草剂混合标液稀释至 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后直接上机检测,11 种三嗪类除草剂能够完全分开,得到如图 1 所示的出峰顺序,以此作为后续实验的定性依据.

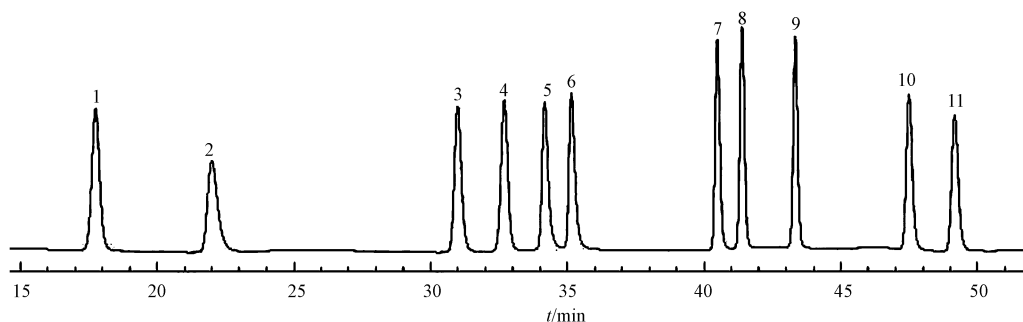


图 1 11 种三嗪类除草剂的液相色谱图

(1.西玛津 Simazine;2. 莠去通 Gesatamine;3. 西草净 Simetryn;4. 莠去津 Atrazine;5. 仲丁通 Sebumeton;

6. 扑灭通 Prometon;7. 莠灭净 Ametryn;8. 扑灭津 Propazine;9. 特丁津 Terbutylazine;10. 扑灭净 Prometryn;11. 去草净 Terbutryn)

Fig.1 The HPLC chromatogram of the 11 triazine pesticides

2.2 ASE 条件的优化

本方法设定如 1.4 节所述 ASE 萃取条件,结合目标物的物化性质,考察丙酮:正己烷(1:1)、丙酮:二氯甲烷(1:1)、正己烷:二氯甲烷(1:1)等 3 种提取剂体系的提取效率.当提取剂中含有丙酮时,对目标物的提取效率较高但提取液颜色较深.结果表明,丙酮:二氯甲烷(1:1)作为提取剂时,11 种三嗪类除草剂

的回收率为 75.9%—107.1%, 总体较稳定; 丙酮: 正己烷(1:1) 作为提取剂时, 11 种三嗪类除草剂的回收率为 77.9%—104.2%, 该体系下除莠去通、莠灭净外, 其余目标物回收率均低于丙酮: 二氯甲烷(1:1) 体系, 这与王小飞等^[15] 的实验结论类似; 正己烷: 二氯甲烷(1:1) 作为提取剂时, 莠去通、西草净、莠去津、扑灭通 4 种除草剂的回收率低于 50%。3 种提取剂体系对应的目标物回收率如图 2 所示。由此可见, 丙酮: 二氯甲烷(1:1) 对 11 种三嗪类除草剂的提取效率较好, 选其作为提取溶剂。用该提取剂对温度和循环次数进行优化, 温度选取 60 °C、80 °C、100 °C, 循环 1、2、3 次, 结果表明, 在 100 °C 下循环 3 次时, 目标物回收率较其它条件有明显提升, 因此将萃取温度 100 °C, 循环 3 次作为 ASE 温度与循环次数的最优条件。

2.3 净化柱间的比较

本实验考察弗罗里硅土柱、氨基柱、氨丙基柱、C18 柱、硅胶柱的净化效果。净化柱经丙酮: 正己烷(10:90) 预淋洗和活化后, 分别将提取液上样 1 mL, 用 10 mL 丙酮: 正己烷(10:90) 进行洗脱。小柱对提取液中的色素类等干扰物都有明显保留。通过小柱净化等体积标液考察了干扰物对净化效率的影响, 提取液与标液中目标物的回收率结果分别如图 3 所示。提取液中 11 种三嗪类除草剂的回收率范围为 78.3%—108.0%, 干扰物对 5 种小柱的净化效率影响较小, 5 种小柱净化效率相当, 可根据实际情况选择合适的小柱进行净化。

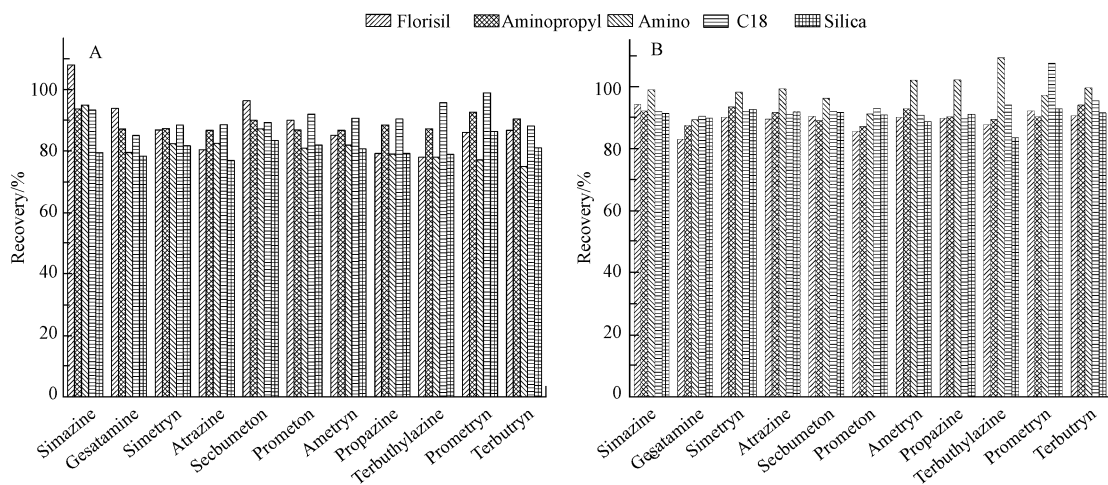


图 3 不同固相柱净化提取液(A)与标液(B)的目标物回收率

Fig.3 Recovery of different column in the purification of 11 Triazine Pesticides extraction (A) and standards (B)

2.4 洗脱剂的选择

通过调研国内外分析方法标准及相关文献, 三嗪类除草剂净化过程所选用的洗脱剂主要有乙腈^[15]、丙酮^[18]、乙酸乙酯^[19]、二氯甲烷^[20]、正己烷^[21]等或其混合溶剂。三嗪类除草剂极性相对较弱, 本研究选择正己烷: 丙酮和正己烷: 二氯甲烷两种体系, 以氨丙基柱为例分别比较两种体系有机溶剂不同比例时的洗脱效果。

氨丙基柱经丙酮: 正己烷(10:90) 预淋洗和活化后, 加入 1 mL 加标样品提取液, 以 10 mL 洗脱剂进行洗脱, 对目标物的洗脱效果如表 2 所示。实验过程中发现, 丙酮: 正己烷(20:80) 在洗脱过程中伴随有色素类干扰物流出, 得到的收集液颜色偏深, 且色谱图杂峰较多, 可能是由于洗脱剂将与其极性相似的色素等干扰物质也一并淋洗了下来。其他洗脱剂均未将填料上保留的色素类干扰物洗脱下来。此外由表 2

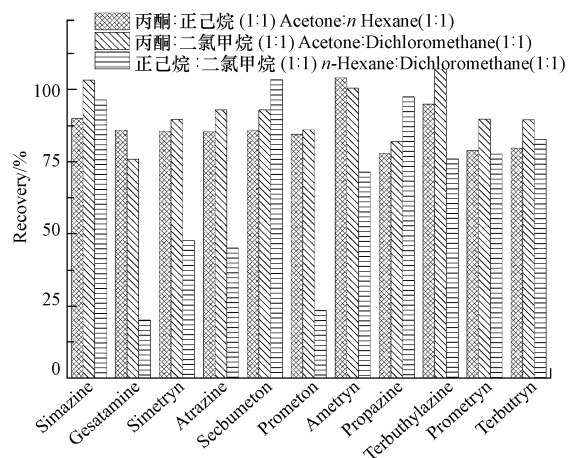


图 2 加速溶剂萃取不同提取剂体系目标物回收率
Fig.2 Recovery of 11 triazine pesticides in accelerated solvent extraction

可知,对于 11 种三嗪类目标物,均是丙酮:正己烷(10:90)回收率水平最高,故选择其作为净化实验的洗脱剂.图 4 是氨丙基柱对 11 种三嗪类除草剂的流出曲线,由此可知,除西玛津外,7 mL 洗脱剂可将目标物完全洗脱出来,回收率趋于稳定.

表 2 6 种洗脱剂对三嗪类除草剂的洗脱效果

Table 2 The eluting effect of triazine pesticides by six eluents

化合物 Pesticides	回收率 Recovery/%					
	丙酮:正己烷 (5:95) Acetone : <i>n</i> -Hexane	丙酮:正己烷 (10:90) Acetone : <i>n</i> -Hexane	丙酮:正己烷 (20:80) Acetone : <i>n</i> -Hexane	二氯甲烷:正己烷 (20:80) Dichloromethane : <i>n</i> -Hexane	二氯甲烷:正己烷 (40:60) Dichloromethane : <i>n</i> -Hexane	二氯甲烷:正己烷 (60:40) Dichloromethane : <i>n</i> -Hexane
西玛津	49.1	93.5	82.7	51.9	69.3	75.9
莠去通	32.2	87.8	76.7	52.0	68.5	73.9
西草净	65.7	89.2	85.7	60.6	73.1	77.7
莠去津	75.3	88.5	85.8	61.4	73.5	71.6
仲丁通	37.4	88.5	83.4	52.8	71.1	74.8
扑灭通	58.1	85.7	84.5	57.1	71.5	75.3
莠灭净	76.7	88.4	84.5	67.9	73.7	85.0
扑灭津	78.1	90.3	84.8	69.2	74.6	81.1
特丁津	77.3	89.2	84.8	68.7	74.9	80.5
扑灭净	76.8	87.8	85.0	73.2	74.5	80.4
去草净	73.9	86.0	80.6	70.3	73.4	76.6

注:提取液中目标物含量均为 2.5 μg ;回收率均为 3 次实验结果平均值.The content of the target in the extraction was 2.5 μg . The average recovery were the result of 3 times.

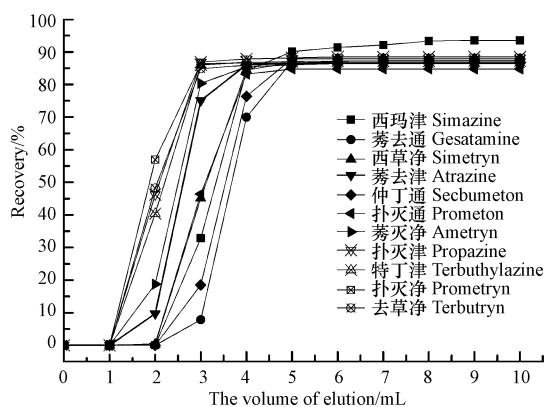


图 4 氨丙基柱的流出曲线

Fig.4 The elution curves of aminopropyl column

2.5 标准曲线及方法检出限

用 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 11 种三嗪类除草剂甲醇相标准液经甲醇稀释配制以下系列浓度的标液:0.05、0.1、0.5、1.0、2.5、5.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 直接上样分析.以质量浓度为横坐标(x)、峰面积为纵坐标(y)绘制了标准曲线.11 种三嗪类除草剂在 0.05—5.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性良好.相关系数也都在 0.999 以上(表 3).将实际空白土壤样品加标使三嗪类除草剂含量为 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (称样量为 10.0 g),平行分析 7 次计算标准偏差(s),按照 3.14 倍标准偏差得出 11 种三嗪类除草剂的方法检出限,方法检出限在 2.0×10^{-3} — 4.1×10^{-3} $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内(表 3),低于土壤环境质量评价标准所规定的限值,能够满足分析要求.

2.6 精密度、准确度及实际样品分析

用本方法对湖北省某地区采集的水稻土壤样品进行全程分析,未有目标物检出.加标处理后,11 种三嗪类除草剂的分离效果较好,土壤中的杂质干扰也得到了有效去除,HPLC 谱图基线平稳且目标化合物出峰尖锐.平行分析($n=6$)得到的相对标准偏差(RSD)均在 15%以内(表 4),表明本方法具有良好的

精密度.此外,对实际土壤样品进行高、中、低浓度分别为 500.0、100.0、20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的加标测定,11 种三嗪类除草剂的加标回收率均在 62.7%—100.1% 之间,准确度较高.

表 3 11 种三嗪类除草剂标准曲线和方法检出限

Table 3 The standard curves and detection limits of 11 triazine herbicide pesticides

化合物 Pesticides	标准曲线 Regression equation	线性范围 Concentration/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数 r	方法检出限 Limit of Detection/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
西玛津	$y = 2.08 \times 10^{-1}x + 1.73$	0.05—5	0.9998	2.0×10^{-3}
莠去通	$y = 9.89 \times 10^{-2}x + 1.23$	0.05—5	0.9998	3.0×10^{-3}
西草净	$y = 1.06 \times 10^{-1}x + 1.52$	0.05—5	0.9999	3.1×10^{-3}
莠去津	$y = 1.05 \times 10^{-1}x + 2.05$	0.05—5	0.9998	2.3×10^{-3}
仲丁通	$y = 9.02 \times 10^{-2}x + 5.81 \times 10^{-1}$	0.05—5	0.9999	3.5×10^{-3}
扑灭通	$y = 9.90 \times 10^{-2}x + 9.62 \times 10^{-1}$	0.05—5	0.9999	3.1×10^{-3}
莠灭净	$y = 9.98 \times 10^{-2}x + 1.87$	0.05—5	0.9999	3.5×10^{-3}
扑灭津	$y = 1.02 \times 10^{-1}x + 2.06$	0.05—5	0.9999	2.4×10^{-3}
特丁津	$y = 9.24 \times 10^{-2}x + 2.29$	0.05—5	0.9998	3.2×10^{-3}
扑灭净	$y = 9.56 \times 10^{-2}x + 1.19$	0.05—5	0.9999	4.1×10^{-3}
去草净	$y = 9.27 \times 10^{-2}x + 2.28$	0.05—5	0.9998	3.1×10^{-3}

表 4 空白土壤样品精密度和加标回收实验结果

Table 4 The RSD and recoveries of the blank soil samples

化合物 Pesticides	500.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		100.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	
	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%	RSD/%	回收率 Recovery/%
西玛津	4.5	89.4	3.9	83.2	6.8	88.7
莠去通	4.6	90.2	11.4	71.8	2.8	88.9
西草净	2.6	88.8	7.0	73.5	11.6	89.4
莠去津	4.2	76.4	14.6	68.5	14.5	85.8
仲丁通	1.2	96.6	6.4	84.6	10.4	93.9
扑灭通	4.1	89.4	9.8	74.2	2.1	95.8
莠灭净	3.7	91.5	7.6	74.9	14.2	89.7
扑灭津	7.7	88.4	3.7	62.7	3.6	94.0
特丁津	2.9	99.5	8.2	71.4	5.9	92.2
扑灭净	4.9	100.1	4.7	80.8	4.8	93.9
去草净	3.3	93.9	5.0	78.7	6.9	88.0

3 结论 (Conclusion)

本文通过对前处理条件和仪器条件的优化,获得了满意的提取、净化和分离效果,能够对土壤中 11 种三嗪类除草剂的残留量进行准确的定性和定量.结果表明,加速溶剂萃取提取速度快、目标物回收率高、提取过程自动化,固相净化小柱有效地保留了干扰物质,经 HPLC-DAD 检测,目标物出峰尖锐,无重叠峰出现.以氨丙基柱为例,11 种三嗪类除草剂在 0.05—5.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性良好,相关系数在 0.9998 以上,方法检出限在 2.0×10^{-3} — 4.1×10^{-3} $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间.采用本方法对实际土壤进行高、中、低浓度分别为 500.0、100.0、20.0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的加标测定,平行分析 ($n = 6$) 的相对标准偏差 (RSD) 均在 15% 以内,且加标回收实验中 11 种三嗪类除草剂的回收率在 62.7%—100.1% 之间,具有良好的精密度和准确度.

参考文献 (References)

- [1] MIN G, WANG S, ZHU H P, et al. Multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents for determination of atrazine and its

- principal metabolites in water and soil samples by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 396 (1): 79-85.
- [2] DAGNAC T, BRISTEAU S, JEANNOT R. Determination of chloroacetanilides, triazines and phenylureas and some of their metabolites in soils by pressurised liquid extraction, GC-MS/MS, LC-MS, LC-MS/MS[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1067: 225-233.
- [3] CHEN P S, HUANG W Y, HUANG S D. Analysis of triazine herbicides using an up-and-down-shaker-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography B*, 2014, 955:116-123.
- [4] DONGARI N, HUANG S D. Determination of triazine herbicides in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction with gas chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007,1161: 89-97.
- [5] ZHAO G, SONG S, WANG C, et al. Determination of triazine herbicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography using graphene-coated magnetic nanoparticles as adsorbent[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 708, (1-2): 155-159.
- [6] LIU T T, CAO P, GENG J P. Determination of triazine herbicides in milk by cloud point extraction and high-performance liquid chromatography[J]. *Food Chemistry*, 2014, 142: 358-364.
- [7] CHENG J H, LIU M, ZHANG X Y. Simultaneous determination of 19 triazine pesticides and degradation products in processed cereal samples from Chinese total diet study by isotope dilution-high performance liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 781: 63-71.
- [8] World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality: World Health Organization;2008[S/OL]. [2015-11-8].http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/
- [9] Environmental Protection Agency. Drinking Water Standards and Health Advisories: US EPA; 2006 [S/OL]. [2015-12-8].<https://www.epa.gov>.
- [10] The European Commission, Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption; EU's Drinking Water Standards; 2000[S/OL]. [2015-12-8].<http://www.iss.it/binary>.
- [11] 中华人民共和国卫生部与中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB5749—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2011. The Minister of Health of the People's Republic of China and Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards for Drinking Water Quality: GB5749—2006[S]. Beijing:Standards Press of China,2006 (in Chinese).
- [12] 李爱强,陈军,张宗祥. 高效液相色谱法测定土壤中三嗪类除草剂[J].*环境监测管理与技术*,2008,20(3): 44-46. LI A Q, CHENG J, ZHANG Z X. Simultaneous determination of triazine herbicides residues in soil by HPLC[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2008, 20(3): 44-46 (in Chinese).
- [13] SHEN G, LEE H. Determination of triazines in soil by microwave-assisted extraction followed by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J].*Journal of Chromatography A*, 2003(985): 167-174.
- [14] WU Q H, LI Z, WU C X. Application of ultrasound-assisted emulsification microextraction for the determination of triazine herbicides in soil samples by high performance liquid chromatography[J].*Microchim Acta*, 2010, 170 (1-2): 59-65.
- [15] 王小飞,刘潇威,王璐,等. 加速溶剂提取-固相萃取净化-高效液相色谱法测定土壤中 12 种三嗪类除草剂的残留量[J].*农业环境科学学报*,2013,32(10): 2099-2104. WANG X F, LIU X W, WANG L, et al. Determination of twelve triazine herbicide residues in soil by high performance liquid solid chromatography with accelerated solvent extraction and solid-phase extraction[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(10): 2099-2104(in Chinese).
- [16] HOMAZAVA N, AQUILLON C G, VEMEIRSEN E, et al. Simultaneous multi-residue pesticide analysis in soil samples with ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using QuEChERS and pressurised liquid extraction methods[J].*International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2014, 94(11):1085-1099
- [17] 刘咏梅,王志华,储晓刚. 凝胶渗透色谱技术在农药残留分析中的应用[J].*分析测试学报*,2005,24(2):123-127 LIU Y M, WANG Z H, CHU X G. Application of gel permeation chromatography in analysis of pesticide residues [J]. *Journal of Instrumental Analysis*,2005,24(2):123-127 (in Chinese).
- [18] 王万红,王颜红,王世成,等. GC-MS 测定土壤中阿特拉津、六氯苯等十种农药残留[J]. *环境化学*,2009,28(6): 899-903. WANG W H, WANG Y H, WANG S C, et al. Simultaneous determination of 10 herbicides and organochlorine pesticides in soil by GC-MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2009,28(6): 899-903 (in Chinese).
- [19] Environmental Protection Agency. Pesticides in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS:US EPA Method 1699 [S/OL]. [2015-10-8]. <https://www.epa.gov>.
- [20] 中华人民共和国卫生部与中国国家标准化管理委员会. 大豆中三嗪类除草剂残留量的测定: GB/T23816—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009. The Minister of Health of the People's Republic of China and Standardization Administration of the People's Republic of China. Method for determination of triazine herbicides residues in soybean; GB/T23816—2009[S]. Beijing: Standards Press of China,2006 (in Chinese).
- [21] Environmental Protection Agency. The determination of triazine pesticides in municipal and industrial wastewater: US EPA Method 619: 2009[S/OL]. [2015-10-8]. <https://www.epa.gov>.