

综述

三嗪类除草剂分析方法研究进展

王晓春^{1,2}, 王广¹, 焦杏春^{1,2}

(1.国家地质实验测试中心,北京 100037; 2.中国地质科学院生态地球化学重点实验室,北京 100037)

摘要:对三嗪类除草剂最新检测技术的研究进展情况进行了详细的综述,包括样品的分离、富集等前处理技术和检测技术。在前处理方法上,固相微萃取技术因具有较高的回收率而得到广泛的应用;检测技术上,气相色谱法和液相色谱法是目前主要的分析方法。另外,由于色谱-质谱技术不仅检测限低、选择性好,而且可以克服仅以保留时间定性而易出现假阳性的结果,定性更准确,符合痕量检测的发展趋势,因而在三嗪类除草剂残留的定性、定量分析中发挥着越来越重要的作用。

关键词:三嗪类除草剂;样品前处理;检测技术

中图分类号:TQ450.7 文献标志码:A 文章编号:1006-0413(2011)05-0320-05

Developments of the Determination Methods for Triazine Herbicides

WANG Xiao-chun^{1,2}, WANG Guang¹, JIAO Xing-chun^{1,2}

(1.National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2.Key Laboratory of Ecological Geochemistry, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: The recent developments of the determination techniques of triazine herbicides, including the sample separation, enrichment and analytical methods was reviewed. Solid phase microextraction has been widely used in the pretreatment of triazine herbicide samples due to its high recovery over other techniques. By far, gas chromatography and liquid chromatography were prevalent analytical methods for triazine herbicide samples. In addition, chromatography coupled mass spectrometry plays more and more important roles in the analysis of triazine herbicides not only because of its lower detection limit and higher sensitivity than other methods, but also because of its ability to prevent the occurrence of false positive results only determined by retention time.

Key words: triazine herbicides; sample pretreatment; detection techniques

三嗪类除草剂(triazine herbicides)作为预防农田杂草生长的高效除草剂在世界范围内广泛使用,其结构具有3个碳和3个氮对称排列的六元环结构为母体,因此又被称作均三氮苯类除草剂。碳原子与氯原子相连称为津,与烷硫基相连称为净,与甲氧基相连称为通。其结构通式见图1。三嗪类除草剂主要是通过光合系统II(PS II)以D1蛋白为作用靶标,抑制植物光合作用而发挥作用。20世纪50年代三嗪类除草剂就在农业生产上发挥了很大作用。此类除草剂多在旱田中使用,而20世纪90年代日本研发的三嗪氟草胺与以前三嗪类除草剂结构相差较大,可作为水田除草剂使用。

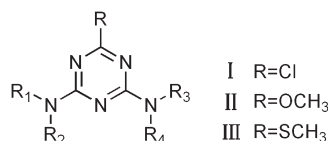


图1 三嗪类除草剂结构通式

三嗪类除草剂由于用量较大、性质较稳定、残留时间较长,而且具有较高水溶性,因此在使用过程中可能对土壤、农作物、地表水和其他饮用水源造成污染,从而对人类健康和环境造成的严重的危害。研究表明:该类化合物及其降解产物在水体中的残留会损害免疫系统而危害人体、

动植物和水生生物的健康。另外,这类化合物可能引起人类癌症及先天性缺陷,同时能够干扰荷尔蒙的正常功能,世界多国已将其列入内分泌干扰剂化合物名单,如阿特拉津、莠去津、西玛津和噻草酮等^[1]。欧盟已经在2007年底停止了所有三嗪类除草剂在农业中的使用。表1列出了常见的三嗪类除草剂及其化学结构。

表1 常见三嗪类除草剂及其化学结构

中英文名称	化学结构式	中英文名称	化学结构式
阿特拉津 atrazine		特丁通 terbumeton	
敌草净 desmetryn		特丁津 terbutylazine	
扑草净 prometryn		环丙津 cyprazine	
西玛通 simeton		西草净 simetryn	
西玛津 simazine		特丁净 terbutryn	
扑灭津 propazine		甲氧丙净 methoprotrene	

收稿日期:2010-07-29,修返日期:2010-10-02

基金项目:国家地质实验测试中心基本科研业务费项目资助(2009CSJ05);国土资源地质大调查(1212011120287)

作者简介:王晓春(1974—),男,助理研究员,研究方向为环境分析化学。E-mail:wangwxc@iccas.ac.cn。

世界各国都对粮谷中三嗪类除草剂的残留量制定了严格的限量标准,如美国对玉米中西玛津、莠去津、莠灭净、扑草净、扑灭津的最高残留限量为0.25 mg/kg,对特丁净、环丙津、特丁津、异丙净的最高残留限量为0.1 mg/kg,对西草净的限量为0.05 mg/kg^[2]。美国环保署规定饮用水中阿特拉津含量不得超过3 µg/L,西玛津含量不得超过4 µg/L。欧盟规定饮用水中单一农药质量浓度不得超过0.1 µg/L,总质量浓度不得超过0.5 µg/L。我国《地表水环境质量标准》则规定地表水中阿特拉津的标准限值为3 µg/L。

在我国,三嗪类除草剂是一个大型品种系列,每年产量和使用量都很大,对生态环境和食品安全造成极大的危害。为确保我国的生态环境及食品安全,建立针对三嗪类除草剂的快速、高效、准确的检测方法是环境分析工作者的迫切任务。由于这些物质在自然环境中的残留浓度很低,并且存在多种干扰物质,常规的监测分析方法不能对其进行有效的测定。另外,复杂基体所带来的基质效应也对三嗪类除草剂的分析提出了挑战影响,如何在样品前处理过程中尽量减少基质效应对分析效果的影响是环境工作者面临的重大挑战。本文对近年来出现的三嗪类除草剂分析方法进行了详细的综述,包括样品前处理和检测技术。

1 样品前处理技术

对含有三嗪类除草剂的实际样品常用净化方法有化学处理法、凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)、固相萃取法(solid phase extraction, SPE)和固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)。

化学处理法主要适用于对酸稳定的除草剂。当采用浓硫酸处理样品时,土壤中一些含有烯链的干扰物质可与浓硫酸作用形成加成化合物,溶于浓硫酸而除去。此方法的特点是净化效果好、成本低。GPC净化方法可以在保证回收率的前提下,最大限度地除掉基质中的干扰物质。对于生物组织等基质特别复杂的样品,采用GPC联合中性Al₂O₃柱净化方法可以达到理想的净化效果^[3]。聂志强等^[4]利用GPC方法对土壤中的13种三嗪类除草剂进行了净化,回收率在96.2%~102%之间。

SPE法是基于待测组分与杂质在层析柱吸附剂上反复吸附与解吸,依据保留性能的差异达到分离净化的目的。根据不同的样品基体,可以采用不同的吸附剂对提取液进行净化,如佛罗里硅土、中性氧化铝、硅藻土、活性炭、硅胶、C₁₈、C₈或其混合物为填料^[5-8]。Matsui等^[9]以二丁基三聚氰胺(DBM)为模版,利用分子印记技术制备了一种高聚物分子微球,以此微球为填料的固相萃取柱对三嗪类除草剂具有良好的选择性,回收率可达97%。Mhaka等^[10]利用多孔膜液液萃取和分子印记相结合技术提取食物中西玛津、阿特拉津和扑灭津等三嗪类除草剂,回收率79%~98%。Mendas等^[11]以二乙醚/乙酸乙酯萃取, SepPak C₁₈固相萃取柱净化人尿中的三嗪类除草剂,得到了满意的效果。

SPME技术是20世纪90年代兴起的一项新颖的样品前处理与富集技术,该技术将涂覆有固相微萃取涂层的石英纤维浸入样品溶液中,平衡后通过气相色谱汽化室热解吸涂层上吸附的物质以进行分析。该方法一次操作可以同时完成提取、分离、浓缩的全过程。Rocha等^[12]利用SPME技术对地下污水中三嗪类除草剂进行了净化与富集,对影响到萃取效率的因素,如盐浓度、样品体积、提取时间、注射时间等因素进行了优化,取得了良好的效果。Djozan等^[13-14]通过分子印记技术制备了2种能对三嗪类除草剂进行选择性的固相微萃取装置,利用装置实现了自来水、洋葱、玉米和大米中的阿特拉津等除草剂的同时检测,回收率分别在87.8%~99.6%和85%~99.8%之间。See等^[15]评价了实验室自制的内部密封了多壁纳米碳管的固相膜末端萃取装置对河水中的西玛津和阿特拉津等4种三嗪类除草剂的提取效率,发现此装置可以重复使用15次。与商用的固相萃取-分子印记柱相比,此自制柱对三嗪类除草剂具有相当甚至更好的提取效果。

另外,基质分散萃取(matrix solid-phase dispersion, MSPD)技术也在三嗪类除草剂提取与净化中得到应用^[16-17]。其基本操作是将试样直接与适量反相填料研磨、混匀得到半干状态的混合物并将其作为填料装柱,然后用不同的溶剂淋洗柱子,将各种待测物洗脱下来。MSPD浓缩了传统的样品前处理中所需的样品提取、净化等过程,是简单高效的提取净化方法。使用该方法时需要注意:1)在研磨时尽量磨细,混和均匀;2)选择合适的淋洗剂;3)洗脱速度适中;4)浓缩时防止目标物损失。该方法的缺点:1)取样量较少,所得检测限较高,不能满足痕量分析要求。为克服此缺点,可以采用更加精密的仪器,如质谱检测器进行分析,或是增加采样量;2)部分性质与目标化合物相近的杂质能与目标化合物同时被洗脱,难以达到理想的净化效果^[18]。

2 分析方法

目前针对三嗪类除草剂的常用检测方法包括:气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、气-质联用法(GC-MS)和液-质联用法(HPLC-MS)等。其中前2种方法由于仅以保留时间定性而易出现假阳性结果,而后2种方法由于检测限更低、定性更准确,符合痕量检测的发展趋势,因而在现代分析中发挥着越来越重要的作用。

2.1 气相色谱法

目前世界上对三嗪类除草剂的检测分析方法以气相色谱法为主,美国环保署规定用气相色谱法对水中的阿特拉津进行测定。气相色谱法常用的检测器为电子捕获检测器(ECD)、氮磷检测器(NPD)和火焰光度检测器(FPD)。

Mendas等^[11]建立了一种人尿中三嗪类除草剂及其代谢产物的GC-ECD分析方法。主要分析物包括阿特拉津、西玛津、扑灭津和莠灭净。方法的检测限为5~30 µg/L,回收率

为58%~102%。张敬波等^[5]建立了气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)同时检测玉米中12种三嗪类除草剂(西玛津、西玛津、阿特拉津、扑灭津、特丁通、特丁津、环丙津、西草净、扑草净、特丁净、甲氧丙净、环嗪酮)残留量的方法。方法的检测限为0.01 mg/kg,加标回收率为84.0%~106.8%。

近年来,越来越多的研究人员开始采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)开展三嗪类除草剂的痕量分析^[9]。尽管三嗪类除草剂结构相似,但在质谱中可以产生不同的碎片离子,因而此技术在定性分析中具有特殊的优势。Rocha等^[12]建立了一种检测污水中阿特拉津等5种三嗪类除草剂的SPME-GC-MS方法。方法检测限0.25~0.50 $\mu\text{g/L}$ 。Bagheri等^[20]建立了一种测定农田水和河水中的西玛津、阿特拉津等7种三嗪类除草剂的GC-MS方法。该方法的特点是利用浸没溶剂微萃取方式实现样品的提取与富集。方法的检测限为0.015~0.4 $\mu\text{g/L}$ 。该方法达到美国EPA和欧盟关于三嗪类除草剂检测限的规定。Nagarju等^[21]利用气相色谱-离子阱质谱方法(GC-MS)分析了水中阿特拉津、敌草净、西玛津、扑草净、扑灭津、另丁津、仲丁通、西草净8种三嗪类除草剂,方法的检测限为0.021~0.12 $\mu\text{g/L}$,线性范围为0.2~200 $\mu\text{g/L}$ 。对河水和自来水加标样品的检测发现:回收率分别达85.2%~114.5%和87.8%~119.4%,可以满足实际样品分析的需要。Frias等^[22]在详细考察了5种不同的固相微萃取纤维头对水中扑灭通等10种三嗪类除草剂提取效果的基础上,建立了相应的SPME-GC-MS分析方法。该方法的检测限为2~17 ng/L。对于基质更为复杂的实际样品,在采用SPME作为前处理方法时,一般可以考虑在固相微萃取的纤维头增加保护膜,以减少基体效应。如Basheer等^[23]建立了一种分析牛奶和排污管道污泥中西玛津等6种三嗪类除草剂的SPME-GC-MS方法。通过在固相微萃取纤维头上涂覆多孔聚丙烯中空纤维膜,以保护固相微萃取纤维头,减少牛奶和污泥中的蛋白质、脂肪或者悬浮颗粒的干扰。该方法的检测限为0.003~0.013 $\mu\text{g/L}$ 。牛奶和污泥加标样品的回收率分别为57%~107%和93%~108%。另外,内标物质的采用可以提高定量的准确性,如Cai等^[24]采用氘代阿特拉津为内标,通过GC-MS实现了水中的西玛津、阿特拉津、草净津及其代谢产物的同时分析,方法的检测限为0.75~12 ng/L。该方法对三嗪类除草剂的回收率在83%~94%之间,而对其代谢产物的回收率较低。此现象的产生可能是由三嗪类除草剂代谢产物的极性较大,在 C_{18} 柱上的保留较小所致。

GC-MS方法不仅用在三嗪除草剂的定量检测上,还可以用于三嗪类除草剂在自然环境下的降解过程和机理研究中。如Lanyi等^[25]利用GC-FID和GC-MS研究了三嗪类除草剂阿特拉津、氰草津、特丁津和特丁净的光降解过程,评估了其自然环境条件下的变化情况。Chefet等^[26]利用GC-MS研究了叠氮化钠对土壤和水中三嗪类除草剂的去除效果。实验发现:在1000 mg/L的叠氮化钠(pH值5.5)作用14 d后,阿特拉津的含量降低了62%,而扑灭通和莠灭净

的含量几乎没有发生变化。

尽管气相色谱方法能实现对大部分三嗪类除草剂的分析,但如果样品中含有格草净等热不稳定的三嗪类除草剂或极性较强的代谢产物时,高效液相色谱则是更佳的选择。

2.2 高效液相色谱法

高效液相色谱法也常用于三嗪类除草剂的测定,一般采用紫外检测器(UV)进行检测。如Cheng等^[27]利用HPLC-UV技术检测羊肝脏中西玛津、阿特拉津、扑灭津、扑草净等4种三嗪类除草剂,方法的检测限为0.014~0.088 mg/L,回收率在90%~102%之间。Sambe等^[28]建立的河水中西草净、莠灭净和扑草净等三嗪类除草剂HPLC-UV快速分析方法的特点是使用实验室自制的分子印记聚合物对样品进行提取与富集,方法检测限达25 ng/L,相应的回收率分别为101%、95.6%和95.1%。See等^[15]建立了一种HPLC-UV方法对河水中的三嗪类除草剂进行了检测,检测限为0.2~0.5 $\mu\text{g/L}$,回收率为95%~101%。该方法的特点是使用了实验室自制的固相膜末端萃取装置,其内部密封了对三嗪类除草剂具有较好选择性的多壁纳米碳管。Leon-Gonzalez等^[29]使用毛细管液相色谱法分析水样中的三嗪类除草剂。该方法采用柱头聚焦和程序升温技术实现了提高检出限和缩短分析时间的目的。方法的检测限为0.009~0.071 $\mu\text{g/L}$,回收率为74%~96%。Ruggieri等^[30]利用人工神经网络技术对三嗪类除草剂在反相液相色谱上的保留因子进行了预测,并利用该技术实现了地下水中5种三嗪类除草剂的同时分析。方法的回收率在85%~102%之间,检测限为6~18 ng/L。

除了紫外检测以外,光电二极管阵列检测(DAD)在三嗪类除草剂的检测中也有一定的应用。祁彦等^[3]建立了同时检测大豆中13种三嗪类除草剂多残留量的RP-HPLC-DAD方法。方法的检测限低于20 $\mu\text{g/kg}$ 。在0.02~1.0 $\mu\text{g/g}$ 质量分数范围内,平均加标回收率在71.9%~101.9%之间。方法简便、快速,净化效果较好,可同时满足进、出口大豆中多种除草剂残留量的检验工作需要。Chefet等^[31]利用HPLC-DAD方法研究了河流沉积物中三嗪类除草剂的吸附与脱附行为,发现吸附能力的顺序:特丁净>特丁津>莠灭净>阿特拉津,而阿特拉津和特丁津具有比莠灭净和特丁净更强的脱附延迟能力,不易被脱附。

质谱技术具有结构判断能力,目前逐渐用于三嗪类除草剂残留的定性、定量分析中。Cullum等^[32]建立了一种高效液相色谱-大气压电喷雾质谱(HPLC-API-ESI-MS)和液体样品直接大体积进样技术检测饮用水和地下水中的三嗪类除草剂。该方法采用液体样品直接进样对化合物进行分析,省去了常规的样品前处理步骤,与离线SPE方法相比,节约了时间,降低了成本。方法的检测限为0.0020~0.0073 $\mu\text{g/L}$,回收率为97.0%~102.5%。俞志刚等^[17]基于基质固相分散萃取(MSPD)-快速高效液相色谱紫外和质谱检测法,测定了果蔬中9种三嗪类除草剂的残留量。方法的最低检出限为0.002 mg/kg,加标回收率介

于75.2%~95.6%之间。张广举等^[33]采用HPLC-MS检测技术同时检测了西玛津等11种三嗪类除草剂的残留量,获得了满意的分离效果。方法检出限为0.0015 mg/kg,回收率为72.4%~99.5%,满足残留检测的要求。

多级质谱技术可以进一步降低背景,提高检测的灵敏度,使质谱定性定量能力进一步加强,成为三嗪类除草剂分析中具有很大潜力的检测器。李育左等^[34]利用HPLC-MS/MS同时检测大米中26种三嗪类除草剂残留量。方法的检测限为2.0~4.0 $\mu\text{g/kg}$,在10~1000 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好,平均加标回收率为74%~100%。Bichon等^[35]利用HPLC-MS/MS分析了牡蛎中的西玛津、阿特拉津及特丁津等三嗪类除草剂及代谢产物。该方法以加速溶剂萃取、固相萃取和液液萃取多种方式组合进行样品的前处理,方法的检测限为0.1~14 $\mu\text{g/kg}$,回收率为29%~75%。王海涛等^[36]建立了同时检测粮谷中26种三嗪类除草剂残留量的HPLC-MS/MS分析方法。方法的最低检出限为0.25~10 $\mu\text{g/kg}$,线性范围为1~500 $\mu\text{g/L}$ 。在10~100 $\mu\text{g/kg}$ 质量分数范围内,加标回收率在67.9%~102.3%之间。该方法可同时满足进出口粮谷中多种三嗪类除草剂残留的检验需要。

2.3 酶联免疫分析(ELISA)

酶联免疫分析法是近年来快速发展起来的一项实用新技术,在三嗪类除草剂的检测中也得到应用。与传统的分析方法相比,酶联免疫分析技术具有特异性强、灵敏度高、方便快捷、分析容量大、检测成本低、安全可靠等优点。邓安平^[37]建立了一种测定土壤中阿特拉津的高灵敏度、高重现性的酶联免疫吸附分析法。检测限为0.018~0.24 $\mu\text{g/L}$ 。线性范围为0.05~5.0 $\mu\text{g/L}$ 。Stocklein等^[38]利用单克隆抗体K4E7建立了一种阿特拉津酶联免疫分析方法,该方法的检出限为0.2 $\mu\text{g/L}$ 。Bjarnason等^[39]建立了一种分析阿特拉津、西玛津和特丁津的流动注射酶联免疫分析方法。该方法的检出限为0.1 $\mu\text{g/L}$,线性范围为0.1~10 $\mu\text{g/L}$ 。

在酶联免疫分析过程中出现的交叉反应容易降低检测结果的可靠性和灵敏度。虽然此技术尚存在一定局限性,暂时不能完全替代传统的仪器分析技术,但利用酶联免疫分析对大量的环境样品进行筛选,对呈阳性的样品再进行常规分析,可以减少工作量。另外随着检测方法的不断完善,尤其是亲和力高、特异性强的抗体生产技术的突破和日臻完善,酶联免疫分析技术必将在三嗪类除草剂的快速检测中发挥越来越显著的作用。

2.4 其他方法

除了上述的检测方法外,二维薄层色谱、毛细管电泳、胶束电动色谱和化学发光等检测方法也在三嗪类除草剂的分析中得到了应用^[40-41]。

Zhang等^[42]建立了一种在线推扫富集-胶束电动毛细管色谱方法(MEKC)检测了水中3种三嗪类除草剂。在线推扫富集技术的应用使进样浓度富集了60~120倍。阿特拉津、西玛津、扑草净的检测限分别为9、10、0.5 ng/L。

Beale等^[43]利用三联吡啶氯化钌六水合物与脂肪胺的反应能产生化学发光的原理,建立了一种检测水中阿特拉津及其他三嗪类除草剂的流动注射化学发光检测法。阿特拉津在2.15~2150 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内产生的信号强度的对数与质量浓度间呈线性关系,检测限为 $(1.3 \pm 0.1) \mu\text{g/L}$ 。最后利用SPE技术不仅消除了实际水样中天然有机物的干扰,而且实现对目标分析物的富集,检测限提高到 $(14 \pm 2) \text{ng/L}$ 。

3 结论

目前为止,GC法和HPLC法仍然是分析三嗪类除草剂的主要方法,其中极性相对较小的组分可采取GC分析,前处理时主要采用固相微萃取技术;极性较大、热不稳定的组分则需要采用HPLC法,前处理时一般采用固相萃取模式。GC-MS和HPLC-MS可以提高检测灵敏度,定性更加准确,符合痕量三嗪除草剂的分析要求。对于基质复杂的生物样品,采用该技术能够获得满意的分析效果。另外,LC/MS/MS技术由于不仅具有极高的检测灵敏度,前处理比较简单,不需进行衍生,结果准确可靠,而且可以根据待测物的性质选择不同的离子化模式,因此LC/MS/MS在三嗪类除草剂的检测上将有广阔的应用前景,是未来的主要发展方向。酶联免疫分析虽然由于存在交叉反应现象而在使用上受到一定的限制,但仍可以作为快速筛选的主要方法。随着选择性更好的抗体生产技术的成熟,该技术在三嗪类除草剂的检测上将会发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] BARANOWSKA I, BARCHANSKA H, PACAK E. Procedures of Trophic Chain Samples Preparation for Determination of Triazines by HPLC and Metals by ICP-AES Methods[J]. Environ Pollut, 2006, 143: 206-211.
- [2] 林维宣. 各国食品中农药兽药残留限量规定[M]. 大连: 大连海事大学出版社, 2002.
- [3] 祁彦, 占春瑞, 张新忠, 等. 高效液相色谱法测定大豆中13种三嗪类除草剂多残留量[J]. 分析化学, 2006, 34(6): 787-790.
- [4] 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.
- [5] 张敬波, 姜文凤, 董振霖, 等. 气相色谱法同时测定玉米中12种三嗪类除草剂的残留量[J]. 色谱, 2006, 24(6): 648-651.
- [6] 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.
- [7] 刘云飞, 张新忠, 张璐珊, 等. 气相色谱化学电离二级质谱法对玉米籽粒中三嗪类除草剂及其代谢物的测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(1): 96-100.
- [8] 李晓静, 黄丽涵, 徐远金. 月桂酸毛细管胶束电动色谱-质谱测定农田水中的三嗪类农药[J]. 分析化学, 2007, 35(10): 1487-1490.
- [9] MATSUI J, FUJIWARA K, UGATA S, et al. Solid-phase Extraction with a Dibutylmelamine-imprinted Polymer as Triazine Herbicide-selective Sorbent[J]. J Chromatogr A, 2000, 889: 25-31.
- [10] MHAKA B, CUKROWSKA E, BUI B T S, et al. Selective Extraction of Triazine Herbicides from Food Samples Based on a Combination of a Liquid Membrane and Molecularly Imprinted Polymers[J]. J Chromatogr A, 2009, 1216: 6796-6801.
- [11] MENDAS G, TKALCEVIC B, DREVENKAR V. Determination

- of Chloro-and Methylthiotriazine Compounds in Human Urine: Extraction with Diethyl Ether and C₁₈ Solid-phase Extraction for Gas Chromatographic Analysis with Nitrogen-selective and Electron Capture Detection[J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 424: 7-18.
- [12] ROCHA C, PAPPAS E A, HUANG C H. Determination of Trace Triazine and Chloroacetamide Herbicides in Tile-fed Drainage Ditch Water Using Solid-phase Microextraction Coupled with GC-MS[J]. *Environ Pollut*, 2008, 152: 239-244.
- [13] DOJAN D, EBRAHIMI B. 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]. *Anal Chim Acta*, 2008, 616: 152-159.
- [14] DOJAN D, MAHKAM M, EBRAHIMI B. Preparation and Binding Study of Solid-phase Microextraction Fiber on the Basis of Ametryn-imprinted Polymer Application to the Selective Extraction of Persistent Triazine Herbicides in Tap Water, Rice, Maize and Onion[J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216: 2211-2219.
- [15] SEE H H, SANAGI M M, IBRAHIM W A W, *et al.* Determination of Triazine Herbicides Using Membrane-protected Carbon Nanotubes Solid Phase Membrane Tip Extraction Prior to Micro-liquid Chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 1767-1772.
- [16] 祁克宗, 施祖灏, 彭开松, 等. 基质固相分散萃取-高效液相色谱法检测鸡组织中三嗪类药物残留[J]. *分析化学*, 2007, 35(11): 1601-1606.
- [17] 俞志刚, 丁为民, 何敬, 等. MSPD-RRLC-UV/MS法同时检测果蔬中9种三嗪类除草剂残留量[J]. *分析试验室*, 2009, 28(9): 38-42.
- [18] 段劲生, 王梅, 孙明娜, 等. 基质固相分散在农药残留分析中的应用研究进展[J]. *农药*, 2006, 45(8): 508-519.
- [19] MA W T, FU K K, CAI Zong-wei, *et al.* Gas Chromatography/Mass Spectrometry Applied for the Analysis of Triazine Herbicides in Environmental Waters[J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 1627-1632.
- [20] BAGHERI H, KHALILIAN F. Immersed Solvent Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometric Detection of S-Triazine Herbicides in Aquatic Media[J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 537: 81-87.
- [21] NAGARAJU D, HUANG S D. Determination of Triazine Herbicides in Aqueous Samples by Dispersive Liquid-liquid Microextraction with Gas Chromatography-Ion Trap Mass Spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1161: 89-97.
- [22] FRIAS S, RODRIGUEZ M A, CONDE J E, *et al.* Optimisation of a Solid-phase Microextraction Procedure for the Determination of Triazines in Water with Gas Chromatography-Mass Spectrometry Detection[J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1007: 127-135.
- [23] BASHEER C, LEE H K. Hollow Fiber Membrane-protected Solid-phase Microextraction of Triazine Herbicides in Bovine Milk and Sewage Sludge Samples[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1047: 189-194.
- [24] CAI Zong-wei, WANG Dong-li, MA W T. Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry Applied for the Analysis of Triazine Herbicides in Environmental Waters by an Isotope Dilution Technique[J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 503: 263-270.
- [25] LANYI K, DINYA Z. Photodegradation Study for Assessing the Environmental Fate of Some Triazine-, Urea- and Thiocarbamate-type Herbicides[J]. *Microchem J*, 2005, 80: 79-87.
- [26] CHEFETZ B, STIMLER K, SHECHTER M, *et al.* Interactions of Sodium Azide with Triazine Herbicides: Effect on Sorption to Soils[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 352-357.
- [27] CHENG Jian-hua, LIU Miao, ZHANG Xin-you, *et al.* Determination of Triazine Herbicides in Sheep Liver by Microwave-assisted Extraction and High Performance Liquid Chromatography[J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 590: 34-39.
- [28] SAMBE H, HOSHINA K, HAGINAKA J. Molecularly Imprinted Polymers for Triazine Herbicides Prepared by Multi-step Swelling and Polymerization Method: Their Application to the Determination of Methylthiotriazine Herbicides in River Water[J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1152: 130-137.
- [29] LEON-GONZALEZ M E, PEREZ-ARRIBAS L V, POLO DIEZ L M, *et al.* Determination of Triazine Herbicides by Capillary Liquid Chromatography with On-column Focusing and Temperature Gradient[J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 445: 29-34.
- [30] RUGGIERI F, D'ARICHIVIO A A, CARLUCCI G, *et al.* Application of Artificial Neural Networks for Prediction of Retention Factors of Triazine Herbicides in Reversed-phase Liquid Chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1076: 163-169.
- [31] CHEFETZ B, BILKIS Y I, POLUBESOVA T. Sorption-desorption Behavior of Triazine and Phenylurea Herbicides in Kishon River Sediments[J]. *Water Res*, 2004, 38: 4383-4394.
- [32] CULLUM N, STONE P. 采用大气压电喷雾(API-ESI)质谱和液体样品直接大体积进样技术检测饮用水和地下水中的苯基脲类和三嗪类除草剂[J]. *环境化学*, 2005, 24(2): 223-226.
- [33] 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.
- [34] 李育左, 张睿, 王海涛, 等. 高效液相色谱串联质谱法对大米中26种三嗪类除草剂多残留的检测[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(3): 315-318.
- [35] BICHON E, DUPUIS M, BIZEC B L, *et al.* LC-ESI-MS/MS Determination of Phenylurea and Triazine Herbicides and Their Dealkylated Degradation Products in Oysters[J]. *J Chromatogr B*, 2006, 838: 96-106.
- [36] 王海涛, 张睿, 李育左, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测粮谷中三嗪类除草剂残留量[J]. *分析试验室*, 2009, 28(增刊): 236-239.
- [37] 邓安平, 杨红. 酶联免疫吸附分析法测定土壤试样中的阿特拉津[J]. *分析化学*, 1999, 27(6): 657-660.
- [38] STOCKLEIN W F M, ROHDE M, SCHARTE G, *et al.* Sensitive Detection of Triazine and Phenylurea Pesticides in Pure Organic Solvent by Enzyme Linked Immunosorbent Assay (ELISA): Stabilities, Solubilities and Sensitivities[J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 405: 255-265.
- [39] BJARNASON B, CHIMUKA L, ONNERFJORD P, *et al.* Enzyme Flow Immunoassay Using a Protein G Column for the Screening of Triazine Herbicides in Surface and Waste Water[J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 426: 197-207.
- [40] WORTBERG M, KREISSIG S B, JONES G, *et al.* An Immunoarray for the Simultaneous Determination of Multiple Triazine Herbicides[J]. *Anal Chim Acta*, 1995, 304: 339-352.
- [41] TUZIMSKI T, SOCZEWSKI E. Correlation of Retention Parameters of Pesticides in Normal- and Reversed-phase Systems and Their Utilization for the Separation of a Mixture of 14 Triazines and Urea Herbicides by Means of Two-dimensional Thin-layer Chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2002, 961: 277-283.
- [42] ZHANG Shuai-hua, YANG Yuan-yuan, HAN Dan-dan, *et al.* Determination of Triazine Herbicide Residues in Water Samples by On-line Sweeping Concentration in Micellar Electrokinetic Chromatography[J]. *Chin Chem Lett*, 2008, 19: 1487-1490.
- [43] BEALE D J, PORTER N A, RODDICK F A. A Fast Screening Method for the Presence of Atrazine and Other Triazines in Water Using Flow Injection with Chemiluminescent Detection[J]. *Talanta*, 2009, 78: 342-347.

责任编辑:李新