

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

王小飞, 刘潇威*, 王 璐, 罗 铭, 陈珊珊, 彭 祎

(农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘 要:建立了加速溶剂(ASE)提取-固相萃取(SPE)净化-高效液相色谱(HPLC)同时检测土壤中 12 种三嗪类除草剂残留量的方法。土壤样品经过乙腈提取, 氨基(NH₂)固相萃取柱净化, 高效液相色谱法-二极管阵列检测器(DAD)测定, 外标法定量。12 种三嗪类除草剂在 0.02~2.00 mg·L⁻¹ 范围内线性关系良好, 相关系数在 0.998 4~0.999 9 之间, 方法检出限在 0.004~0.005 mg·kg⁻¹ 之间。在 0.02、0.04 和 0.10 mg·kg⁻¹ 3 个浓度水平, 平均添加回收率在 75.2%~112.7% 之间, RSD 值在 1.1%~13.3% 之间, 方法定量限在 0.01~0.02 mg·kg⁻¹ 之间。该方法可以满足土壤中多种三嗪类农药残留量的检测。

关键词:加速溶剂提取; 三嗪类除草剂; 土壤; 高效液相色谱法; 多残留检测

中图分类号: X830.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)10-2099-06 doi:10.11654/jaes.2013.10.029

Determination of Twelve Triazine Herbicide Residues in Soil by High Performance Liquid Chromatography with Accelerated Solvent Extraction and Solid-phase Extraction

WANG Xiao-fei, LIU Xiao-wei*, WANG Lu, LUO Ming, CHEN Shan-shan, PENG Yi

(Institute of Agro-environmental Protection, Ministry of Agriculture, Tianjin, 300191, China)

Abstract: A method was established by high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with accelerated solvent extraction (ASE) and solid-phase extraction (SPE) for determination of 12 triazine herbicides residues in soil samples. In this study, the samples were extracted with acetonitrile using ASE, enriched and then cleaned up with NH₂ solid-phase extraction cartridge. The HPLC analysis followed by diode array detector (DAD) was performed using a C18 column, and quantitative analysis was conducted by the external standard method. The results showed that 12 triazine herbicides were effectively separated using the method above. The linear regression analysis data indicated that there was a good linear relationship between response and concentration in the range 0.02~2.00 mg·L⁻¹, and the correlation coefficients were 0.998 4~0.999 9. The limits of detection (LOD) of this method ranged from 0.004 to 0.005 mg·kg⁻¹. The method was also validated by analyzing spiked soil samples at the three levels (0.02, 0.04 and 0.10 mg·kg⁻¹). The average recoveries of 12 triazine herbicides in spiked soils were ranged from 75.2% to 112.7% with the relative standard deviations (RSD) between 1.1% and 13.3%, and the limits of quantity (LOQ) were in the range of 0.01~0.02 mg·kg⁻¹. The performance of the method was further validated by analysis of two different regional soil samples. Similarly, the overall results confirmed that the analytical method could meet the requirements for the simultaneous determination of 12 triazine herbicides residues in soil.

Keywords: accelerated solvent extraction; triazine herbicides; soil; high performance liquid chromatography; multi-residues determination

三嗪类除草剂是早在 20 世纪 50 年代就开始使用的传统除草剂, 主要用于预防农田杂草生长的选择

性芽前和芽后旱田除草剂, 其活性较高, 性质较为稳定, 在自然环境条件下难降解, 在土壤环境中的残留期较长。此外, 三嗪类除草剂还具有致癌、致畸作用, 许多国家已将其列入内分泌干扰物名单, 其中莠去津、西玛津和噻草酮被美国国家环保局(EPA)列为优先控制污染物^[1-2]。目前, 三嗪类除草剂在土壤、水、粮食、蔬菜、牛奶等样品中的残留检测已有较多报道^[3-11]。关于

收稿日期: 2013-03-04

基金项目: 农业行业标准《土壤中 50 种农药残留量的测定》

作者简介: 王小飞(1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为农药残留与环境。

* 通信作者: 刘潇威 E-mail: xwliu2006@163.com

土壤样品的测定,多用振荡提取、超声提取和索氏提取等传统的提取方法。

本文采用加速溶剂提取法(ASE)代替传统的提取方法,具有溶剂用量少、快速、安全等特点。研究建立了 ASE 提取-固相萃取(SPE)净化-高效液相色谱(HPLC)同时检测土壤中脱乙基阿特拉津、西玛津、莠去津、异丙净、氰草津、盖草津、特丁津、扑灭津、敌草净、莠灭净、扑草净、特丁净 12 种三嗪类除草剂的多残留分析技术。结果表明,本方法简单、实用性好,各项技术指标均符合农药残留检测的要求。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

APLE-2000 全自动加压溶剂萃取仪,配有 33 mL 萃取池(北京吉天仪器有限公司),Agilent1200 高效液相色谱仪-二极管阵列检测器,R-215 旋转蒸发仪(瑞士 BüCHI 公司),Milli-Q 超纯水系统(Milli-PORE 公司),氮吹仪(N-EVAPTM 111,Organomation Associates,Inc),固相萃取柱:氨基(NH₂)柱(安捷伦科技有限公司)。

丙酮、二氯甲烷、乙腈、正己烷(分析纯,天津四友精细化学品有限公司);丙酮、甲醇、乙腈、正己烷、二氯甲烷(色谱纯,美国 Fisher 公司);实验用水为 Milli-Q 超纯水。

农药标准品均购自 Dr.Ehrenstorfer 公司(德国),纯度 97%,先用丙酮配制成 1000 mg·L⁻¹ 的储备液,再用甲醇稀释成 100 mg·L⁻¹ 的储备液,置于-18℃的冰箱中保存备用。不同浓度的标准工作液由甲醇稀释储备液制得,现配现用。

1.2 样品采集与制备

按照 NY/T 1121.1—2006(土壤检测 第 1 部分:土壤样品的采集、处理和贮存)采集天津和浙江两地的土壤样品。将采集的湿土样品阴干后,用镊子挑除其中的石块、植物残根等杂物,经粗磨和细磨制备成 60 目的土样,密封保存。

1.3 样品提取

先在萃取池底部放置硅藻土滤片,并加入适量的硅藻土,称取 15.0 g 土壤样品,加入 5 g 硅藻土,混匀

后倒入 33 mL 萃取池中,提取溶剂为乙腈,在温度 60℃、压力 10 MPa 条件下预热 60 s,然后加热 180 s,静态提取 300 s,淋洗体积为 60%,循环 2 次,最后氮气吹扫 60 s,收集全部提取液。将提取液转移至 250 mL 鸡心瓶中,在 38℃下旋转浓缩至近干,并用氮气吹干。

1.4 样品净化和浓缩

配制甲醇:二氯甲烷(V:V,1:19)混合溶液作为洗脱液,先用 4 mL 洗脱液活化 NH₂ 基固相萃取柱,用 3 mL 洗脱液溶解鸡心瓶中的样品,当洗脱液到达柱吸附层表面时,立即倒入样品溶液,用离心管接收洗脱液,再用 2 mL 洗脱液洗涤鸡心瓶后淋洗 NH₂ 基柱,并重复一次。将洗脱液用氮吹仪吹干,用甲醇准确定容至 3.00 mL,过膜,待测定。

1.5 HPLC 分析条件

色谱柱 CAPCELL PAK MG II C18 柱(250 mm×4.6 mm I.D,5 μm)。流动相乙腈-水,流速 1 mL·min⁻¹,柱温 40℃,检测波长 220 nm,进样量 10 μL。梯度洗脱程序见表 1。

1.6 样品测定

将天津和浙江两地的实际土壤样品,按照步骤 1.2 至 1.5 进行样品前处理和仪器检测,每个地方的样品各称取 5 份进行检测。

2 结果与讨论

2.1 ASE 提取条件的优化

2.1.1 提取溶剂的选择

实验中分别比较了乙腈、丙酮:二氯甲烷(V:V,50:50)、丙酮:正己烷(V:V,50:50)3 种不同提取剂对 12 种三嗪类除草剂提取效率的影响,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,乙腈对 12 种三嗪类除草剂的提取回收率在 85.8%~113.9%之间;丙酮:二氯甲烷(V:V,50:50)的回收率在 25.1%~85.5%之间,其中敌草净、盖草津、莠灭净、扑草净、特丁净和异丙净 6 种除草剂的回收率低于 30%;丙酮:正己烷(V:V,50:50)的回收率在 34.8%~97.1%之间,其中敌草净、盖草津、莠灭净、扑草净、特丁净和异丙净 6 种除草剂的回收率低于 50%。由此可见,乙腈对 12 种三嗪类除草剂的提取效率总体较好,且提取效果比较稳定,因此选择

表 1 流动相梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution program

时间/min	0	4	9	10	13	30	35	43	49	50
水/%	75	75	65	60	60	25	5	0	75	75
乙腈/%	25	25	35	40	40	75	95	100	25	25

表 2 不同提取剂对 12 种三嗪类除草剂的提取效果比较

Table 2 The recovery of twelve triazine herbicides with different extraction solvents

Herbicides 除草剂	乙腈回收率/%	丙酮:二氯甲烷(V:V,50:50)回收率/%	丙酮:正己烷(V:V,50:50)回收率/%
Atrazine-desethyl(脱乙基阿特拉津)	89.8	83.3	91.5
Simazine(西玛津)	87.3	81.5	90.6
Cyanazine(氰草津)	85.8	85.5	95.2
Desmetryne(敌草净)	86.5	25.1	34.8
Atrazine(莠去津)	88.0	83.1	92.6
Methoprotryne(盖草津)	104.0	29.4	36.4
Ametryne(莠灭净)	113.9	26.6	37.1
Propazine(扑灭津)	99.7	83.8	93.2
Terbuthylazine(特丁津)	91.0	85.4	97.1
Prometryne(扑草净)	92.1	27.6	41.6
Terbutryne(特丁净)	87.7	26.6	39.1
Dipropetryne(异丙净)	88.7	29.3	38.5

乙腈作为提取溶剂。

2.1.2 提取温度的选择

实验中比较了乙腈作为提取液时,在 40、60、80、100、120 ℃等不同温度条件下,对 12 种三嗪类农药提取效率的影响,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出,温度对 12 种三嗪类除草剂的提取效率影响不明显,40~120 ℃时的回收率在 79.4%~98.3%之间,但在 40 ℃时各除草剂的回收率均低于其他温度,在 60 ℃时,除盖草津、莠灭净、扑灭津和异丙净外,其余除草剂的回收率均高于其他温度,且提取效果稳定。在保证回收率的前提下,最终选择 60 ℃为提取温度。

2.2 NH₂ 柱净化条件的优化

比较了甲醇:二氯甲烷(V:V,1:19)、二氯甲烷和二氯甲烷:丙酮(V:V,50:50)3 种洗脱液对 12 种三嗪类除草剂的洗脱效果,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,二氯甲烷不能将脱乙基阿特拉津从 NH₂ 柱上洗脱下来,甲醇:二氯甲烷(V:V,1:19)、二氯甲烷:丙酮(V:V,50:50)的洗脱效果接近,回收率在 87.1%~95.2%之间,但用甲醇:二氯甲烷(V:V,1:19)作为洗脱液时,除盖草津外,其他除草剂的回收率均高于二氯甲烷:丙酮(V:V,50:50)作为洗脱液时的回收率。因此,选择甲醇:二氯甲烷(V:V,1:19)作为洗脱液。

2.3 HPLC 检测条件的优化

2.3.1 检测波长的选择

通过二极管阵列检测器进行波长扫描,结果表明 12 种三嗪类除草剂的最大吸收波长分别为:脱乙基阿特拉津 214 nm、西玛津 222 nm、莠去津 222 nm、异丙净 220 nm、氰草津 220 nm、盖草津 222 nm、特丁津 223 nm、扑灭津 222 nm、敌草净 220 nm、莠灭净 222 nm、扑草净 220 nm、特丁净 222 nm。在保证目标农药具有较好的响应值的前提下,选取 220 nm 为检测波长。

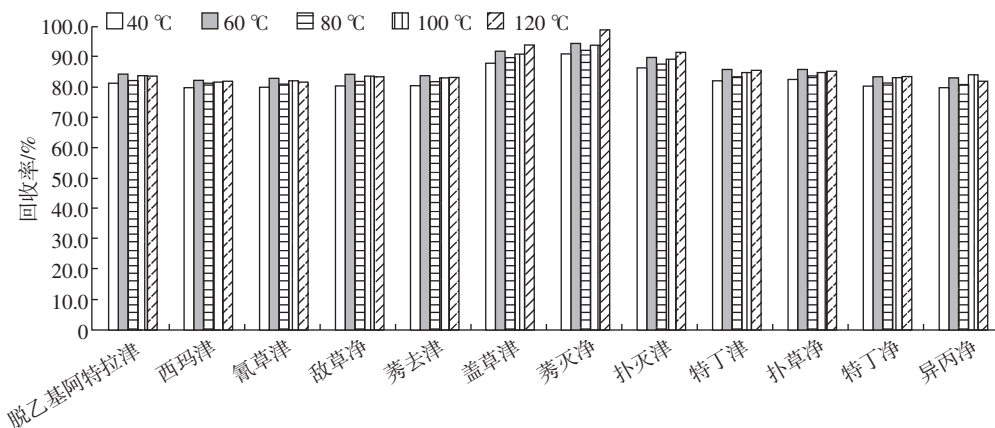


图 1 不同温度条件对 12 种三嗪类除草剂的提取效果比较

Figure 1 The recovery of twelve triazine herbicides at different temperatures

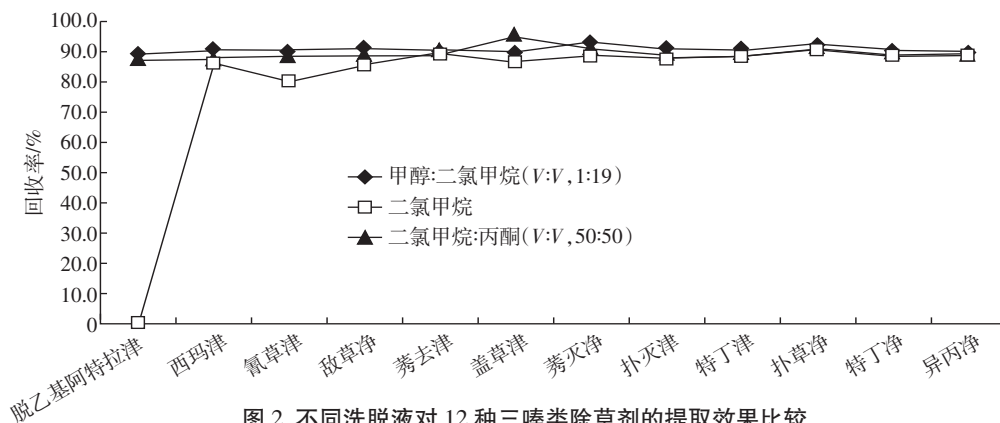


图2 不同洗脱液对12种三嗪类除草剂的提取效果比较

Figure 2 The recovery of twelve triazine herbicides with different elution agents

2.3.2 流动相的选择

由于三嗪类除草剂的化学结构和性质十分相似,在色谱柱上的保留时间相近,采用梯度洗脱的方法可较好地将12种目标农药分离开。实验中研究对比了甲醇-水、乙腈-水作为流动相的分离效果,结果表明甲醇-水分离效果较差,12种农药完全洗脱需要的时间较长,乙腈-水的分离效果较好。经过反复试验和条件的优化,确立了最终的梯度洗脱程序(表1),12种农药在较短的时间内获得了较好的分离。图3为上述色谱条件下12种三嗪类除草剂混合标准样品的色谱图。

2.4 标准曲线、回归方程和相关系数

在上述优化的仪器条件下,用甲醇配制系列浓度(0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的混合标准溶液,检测其色谱峰面积。以各组分的浓度为横坐标($X, \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线,以3倍 S/N 确立方法的检出限,所得线性范围、线性

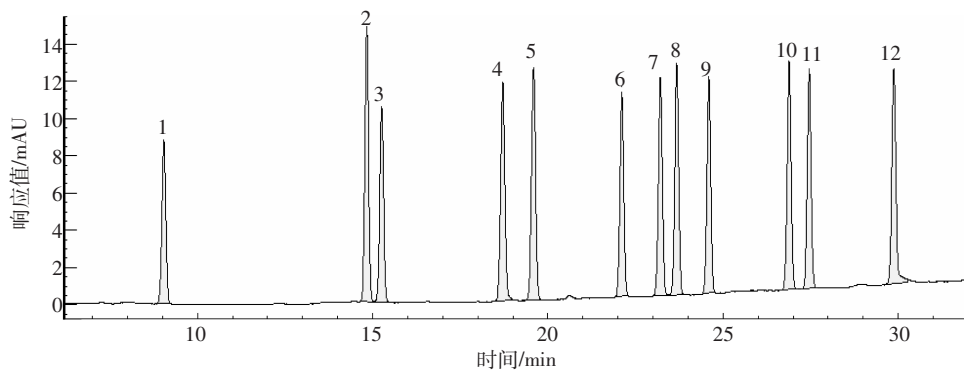
方程、相关系数和检出限结果见表3。由表3可见,12种三嗪类除草剂在0.02~2.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内线性关系良好,相关系数在0.998 4~0.999 9之间,方法检出限在0.004~0.005 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,能够满足农药残留定量分析的要求。

2.5 方法的回收率、精密度及定量限

在土壤样品中,添加(0.02、0.04、0.1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)3个浓度水平,每个浓度水平5个重复。按照上述方法进行提取、净化、浓缩和进样,计算加标回收率和相对标准偏差。结果(表4)表明,12种三嗪类除草剂的平均添加回收率在75.2%~112.7%之间,RSD值在1.1%~13.3%之间,方法定量限在0.01~0.02 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,准确度和精密度均符合农药残留检测要求。

2.6 土壤样品测定结果

天津土壤样品中检测出扑灭津和特丁津两种农药,扑灭津为0.095 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,特丁津为0.093 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;浙江土壤检测出西玛津、特丁津和异丙净3种农药,



1-Atrazine-desethyl(脱乙基阿特拉津);2-Simazine(西玛津);3-Cyanazine(氰草津);4-Desmetryne(敌草津);5-Atrazine(莠去津);6-Methoprotlyne(盖草津);7-Ametryne(莠灭津);8-Propazine(扑灭津);9-Terbuthylazine(特丁津);10-Prometryne(扑草津);11-Terbutryne(特丁净);12-Dipropetryne(异丙净)

图3 12种三嗪类除草剂的标准色谱图($1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)Figure 3 Chromatogram of the twelve triazine herbicide standards($1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

表 3 12 种三嗪类除草剂的线性范围、回归方程、相关系数和检出限

Table 3 Linear ranges, Linear Equations, correlation coefficients and limits of detection (LOD) data of the twelve triazine herbicides

Herbicides 除草剂	Linear ranges 线性范围/ mg·kg ⁻¹	Linear Equations 线性方程	correlation coefficients 相关系数 <i>r</i>	LOD 检出限/ mg·L ⁻¹
Atrazine-desethyl (脱乙基阿特拉津)	0.02~2.00	$Y=1.76\times10^5X+321.08$	0.999 8	0.005
Simazine (西玛津)	0.02~2.00	$Y=2.32\times10^5X-129.09$	0.999 7	0.004
Cyanazine (氰草津)	0.02~2.00	$Y=1.85\times10^5X-218.05$	0.999 7	0.005
Desmetryne (敌草净)	0.02~2.00	$Y=2.18\times10^5X-24.01$	0.999 8	0.004
Atrazine (莠去津)	0.02~2.00	$Y=2.20\times10^5X+47.68$	0.999 9	0.005
Methoprotryne (盖草津)	0.02~2.00	$Y=1.79\times10^5X-102.49$	0.999 2	0.005
Ametryne (莠灭净)	0.02~2.00	$Y=1.98\times10^5X-130.45$	0.999 6	0.005
Propazine (扑灭津)	0.02~2.00	$Y=2.01\times10^5X+121.10$	0.999 8	0.005
Terbuthylazine (特丁津)	0.02~2.00	$Y=1.83\times10^5X+136.39$	0.999 9	0.005
Prometryne (扑草净)	0.02~2.00	$Y=1.99\times10^5X-87.58$	0.999 8	0.004
Terbutryne (特丁净)	0.02~2.00	$Y=1.89\times10^5X-127.26$	0.999 8	0.005
Dipropetryne (异丙净)	0.02~2.00	$Y=1.90\times10^5X+7\ 066.04$	0.998 4	0.005

表 4 12 种三嗪类除草剂的加标回收率和相对标准偏差

Table 4 Spiked recoveries and relative standard deviations of the twelve triazine herbicides

Herbicides 除草剂	Added 添加量/ mg·kg ⁻¹	Spiked recoveries 回收率 (<i>n</i> =5)/%	RSD 相对 标准偏差/ %	LOD 定量限/ mg·kg ⁻¹	Herbicides 除草剂	Added 添加量/ mg·kg ⁻¹	Spiked recoveries 回收率 (<i>n</i> =5)/%	RSD 相对 标准偏差/ %	LOD 定量限/ mg·kg ⁻¹
Atrazine-desethyl (脱乙基阿特拉津)	0.02	95.7	1.5	0.02	Ametryne (莠灭净)	0.02	109.4	7.0	0.01
	0.04	105.6	1.6			0.04	105.5	1.1	
	0.10	93.5	3.4			0.10	91.6	2.5	
Simazine (西玛津)	0.02	103.7	4.5	0.01	Propazine (扑灭津)	0.02	86.3	1.2	0.01
	0.04	101.6	1.4			0.04	92.5	7.9	
	0.10	90.1	2.7			0.10	98.8	2.2	
Cyanazine (氰草津)	0.02	90.9	1.7	0.02	Terbuthylazine (特丁津)	0.02	111.2	3.9	0.01
	0.04	93.1	1.5			0.04	103.1	3.5	
	0.10	86.5	2.4			0.10	106.5	2.1	
Desmetryne (敌草净)	0.02	109.0	13.3	0.01	Prometryne (扑草净)	0.02	112.7	3.9	0.01
	0.04	75.2	2.5			0.04	107.8	2.9	
	0.10	83.1	1.9			0.10	92.8	1.5	
Atrazine (莠去津)	0.02	85.7	1.8	0.01	Terbutryne (特丁净)	0.02	107.7	2.4	0.01
	0.04	89.3	2.6			0.04	103.6	1.6	
	0.10	87.1	2.2			0.10	91.0	2.0	
Methoprotryne (盖草津)	0.02	93.3	11.4	0.02	Dipropetryne (异丙净)	0.02	110.5	2.3	0.02
	0.04	98.8	7.9			0.04	99.1	2.8	
	0.10	92.1	2.6			0.10	88.7	2.3	

西玛津为 0.034 mg·kg⁻¹, 特丁津为 0.039 mg·kg⁻¹, 异丙净为 0.039 mg·kg⁻¹, 其余农药均未检出。该方法可以满足土壤中多种三嗪类农药残留量的检测。

3 结论

(1)建立了 ASE 提取、SPE 净化、高效液相色谱法-二极管阵列检测器同时检测土壤中 12 种三嗪类

除草剂残留量的方法,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 12 种三嗪类除草剂的残留量进行准确的定性和定量。

(2)12 种三嗪类除草剂在 0.02~2.00 mg·L⁻¹ 范围内线性关系良好, 相关系数在 0.998 4~0.999 9 之间, 方法检出限在 0.004~0.005 mg·kg⁻¹ 之间;在 0.02~0.10

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内,平均添加回收率在 75.2%~112.7%之间,RSD 值在 1.1%~13.3%之间;土壤中 12 种目标农药的方法定量限在 0.01~0.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间。

(3)本方法提取效率高、净化效果好,操作简便,用于实际土壤的检测,有利于从整体上提高我国农业产地环境中农药残留检测能力。本研究可以为我国制定目前缺乏的土壤中农药残留检测技术标准提供技术支持。

参考文献:

- [1] 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 Ai-qiang, CHEN Jun, ZHANG Zong-xiang. Simultaneous determination of triazine herbicides residues in soil by HPLC[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2008, 20 (3):44-46.
- [2] Baranowski I, Barchanska H, Packa E. Procedures of trophic chain samples preparation for determination of triazines by HPLC and metals by ICP-AES methods[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143:206-211.
- [3] 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 Wei-jian, NIE Zhi-qiang, CAI Yan-ming, 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.
- [4] 李 竺,陈 玲,邵洪文,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定环境水样中的三嗪类化合物[J]. 色谱, 2006, 24(3):267-270.
LI Zhu, CHEN Ling, GAO Hong-wen, et al. Determination of triazines in surface water using solid phase extraction-high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2006, 24(3):267-270.
- [5] 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 Chromatogra A*, 2010, 1217:1767-1772.
- [6] Sanagi M M, Abbs H H, Ibrahim W A W, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction method based on solidification of floating organic droplet for the determination of triazine herbicides in water and sugar-cane samples[J]. *Food Chemistry*, 2012, 133:557-562.
- [7] 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.
LI Yu-zuo, ZHANG Rui, WANG Hai-tao, et al. Determination of multi-residues of triazine herbicides residues in rice by HPLC-tandem MS/MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2009, 28(3):315-318.
- [8] MOU Ren-xiang, CHEN Ming-xue, CAO Zhao-yun, et al. Simultaneous determination of triazine herbicides in rice by high-performance liquid chromatography coupled with high resolution and high mass accuracy hybrid linear ion trap-orbitrap mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 706:149-156.
- [9] WANG Hui, LI Gui-jie, ZHANG Yi-qun, et al. Determination of triazine herbicides in cereals using dynamic microwave-assisted extraction with solidification of floating organic drop followed by high-performance liquid chromatography[J]. *J Chromatogra A*, 2012, 1233:36-43.
- [10] 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.
YU Zhi-gang, DING Wei-min, HE Jing, et al. Determination of nine triazine herbicides residues in fruits and vegetables by MSPD-RRLC-UV/MS[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2009, 28(9):38-42.
- [11] 冯 蕾,胡晓芳,许书军,等. SPE-UPLC-MS 法同时检测乳制品中 11 种三嗪类除草剂的残留[J]. 上海交通大学学报:农业科学版, 2011, 29(2):88-94.
FENG Lei, HU Xiao-fang, XU Shu-jun, et al. Multi-residue determination of 11 triazine herbicides in milk by SPE-UPLC-MS[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University: Agriculture Science*, 2011, 29 (2):88-94.