

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

李卫建, 聂志强, 蔡彦明, 刘潇威, 王 璐, 李 红

(农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘 要:采用气相色谱-氮磷检测器(GC-NPD)方法,建立了同时测定土壤中 13 种三嗪类除草剂(脱乙基阿特拉津、莠去通、西玛津、莠去津、扑灭津、特丁津、敌草净、赛克津、西草净、莠灭净、扑草净、异丙净、甲氧丙净)残留量的方法。土壤样品用乙腈-水混合提取剂经超声波提取 20 min, 弗罗里硅土(Florisil)固相萃取柱净化后, 毛细管柱分离样品, NPD 测定。结果表明, 13 种三嗪类除草剂在 0.05~5.0 mg·L⁻¹ 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999; 添加回收率在 72.7%~128.2%之间; 相对标准偏差在 0.4%~20.5%; 方法的检出限在 0.001~0.005 mg·kg⁻¹ 之间。

关键词:土壤; 三嗪类除草剂; 气相色谱法; 多残留检测技术

中图分类号:830.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)01-0211-05

Simultaneous Determination of Residues of 13 varieties of Triazine Herbicide in Soil by Gas Chromatography

LI Wei-jian, NIE Zhi-qiang, CAI Yan-ming, LIU Xiao-wei, WANG Lu, LI Hong

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

Abstract: A gas chromatographic method was developed for the determination of residues of 13 varieties of Triazine herbicide in soil, which includes desethylatrazine, atraton, simazine, atrazine, popazine, propazine, desmetryn, metribuzin, simetryn, ametryn, prometryn, dipropetryn, and methopetryn. The triazine herbicides were extracted with acetonitrile and water by ultrasonic extraction in 20 minutes and then cleaned up with florisil solid phase extraction cartridge. The gas chromatographic analysis was performed by a capillary column and determined with nitrogen phosphorus detector (NPD). Thirteen triazine herbicides were effectively separated on this column. Linear correlation coefficients of the 13 herbicides were higher than 0.999 in the range of 0.05 to 0.5 mg·L⁻¹. The limits of detection (LOD) of the method were from 0.001 to 0.005 mg·kg⁻¹ for these compounds. Average recoveries of these herbicides from spiked samples ranged from 72.7% to 128.2% and the relative standard deviations (RSDs) less than 20%.

Keywords: soil; triazine herbicides; gas chromatography; analytical technology of multi-residues

三嗪类除草剂作为预防农田杂草生长的除草剂在世界范围内被广泛使用, 约占所有农用除草剂的 30%。该类除草剂化学性质稳定, 具有一定的“三致”作用, 且可以长期存在于环境和作物中, 对环境造成严重的威胁。目前, 国内外对这类除草剂残留检测方

法的研究主要集中在蔬菜^[1]、牛奶^[2]、粮谷^[3]和水环境样品^[4-9], 涉及土壤中三嗪类除草剂的检测多见于单残留检测^[10-11], 而对多残留检测报道较少^[12-13]。本文通过添加回收率实验研究了 13 种三嗪类除草剂在 6 个地区 3 种土壤中的分离、提取、净化与检测技术, 建立了能同时检测土壤中 13 种三嗪类除草剂的多残留检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

SHY-2AS 水浴恒温振荡器(江苏环保仪器厂生产); 氮吹仪 (Organomation Associates, Inc, 美国产); 分析

收稿日期: 2008-02-26

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金(农业部环境保护科研监测所)资助项目(2007-lwj-12)

作者简介: 李卫建(1980—), 男, 江苏常州人, 研究实习员, 主要从事农产品质量控制和检测技术研究。

通讯作者: 刘潇威 E-mail: xwliu2006@163.com

天平(Sartorius,精确度 0.000 1 g);R-200 旋转蒸发仪(瑞士 BüCHI 公司);RJ-TGL-16G 高速离心机(无锡瑞江分析仪器有限公司);Milli-Q 超纯水纯化系统(MILLI-PORE 公司);XW-80A 型漩涡混合器(上海医科大学仪器厂);Agilent-6890 气相色谱仪(带氮磷检测器 NPD)。

1.2 试剂与材料

1.2.1 主要试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认的分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的至少三级的水。

乙腈;丙酮(重蒸);二氯甲烷;氯化钠;环己烷(色谱纯);石油醚(色谱纯);乙酸乙酯;正己烷;甲醇(色谱纯)。

1.2.2 材料

弗罗里硅土(Florisil)固相萃取柱(容积 6 mL,填充物 1 000 mg)。

1.3 标准品

脱乙基阿特拉津、莠去通、西玛津、莠去津、扑灭津、特丁津、敌草净、赛克津、西草净、莠灭净、扑草净、异丙净、甲氧丙净,均由德国 Dr.Ehrenstorfer 公司提供,纯度 $\geq 97\%$,用丙酮溶解配制成 1 000 mg $\cdot$ L $^{-1}$ 的储备液,置于-18℃以下冰箱中保存备用。临用前取适量体积的储备液用丙酮稀释成适当浓度的标准工作溶液。

1.4 样品的前处理方法

1.4.1 样品采集与制备

采集来自安徽、四川、山东、陕西、北京、天津 6 个地区的土壤样品,采样深度为 0~20 cm,6 种土壤的理化性质如表 1。

样品的采集参照 NY/T395—2000,将采集的样品按湿样晾干法晾干,样品经粗磨和细磨制备成 60 目的土样。

1.4.2 样品提取

称取(20.0 $\pm$ 0.1)g 土样于 250 mL 三角瓶中,加入 10 mL 水和 50 mL 乙腈,摇匀后超声提取 20 min,然

后转移到装有约 5 g 氯化钠的离心管中,振荡 1 min 后,4 000 r $\cdot$ min $^{-1}$ 离心 3 min。从离心管中吸取 25.00 mL 乙腈溶液旋转浓缩近干,取下后用氮气流吹干。

1.4.3 样品净化

将 Florisil 柱依次用 5.0 mL 丙酮-正己烷混合溶液(V/V,1:9)5.0 mL 正己烷预淋条件化,当溶剂液面到达柱吸附层表面时,立即转入用 2 mL 正己烷溶解的样品溶液,用 15 mL 刻度离心管接收洗脱液,用 5 mL 丙酮-正己烷混合溶液(V/V,1:9)洗涤烧杯后淋洗 Florisil 柱,并重复一次。将淋洗液旋转蒸发至近干,用环己烷准确定容至 1.0 mL,在漩涡混合器上混匀,待 GC-NPD 检测。

1.5 仪器检测条件

色谱柱:HP-5,30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m;载气:高纯氮气,恒流设置,流速为 10.0 mL $\cdot$ min $^{-1}$;炉温:60℃(保持 2 min),15℃ $\cdot$ min $^{-1}$ 升至 150℃,15℃/min 升至 260℃(保持 10 min);检测器:NPD,300℃;助燃气:氢气,3 mL $\cdot$ min $^{-1}$;空气,80 mL $\cdot$ min $^{-1}$;进样口:220℃;进样方式:不分流进样模式;自动进样器进样,进样量 1 μ L。

2 结果与讨论

2.1 提取条件的选择

2.1.1 溶剂的选择

实验对比了不同配比的乙酸乙酯、丙酮、乙腈和水对加标空白样品的提取效果,添加浓度为 0.01 mg $\cdot$ L $^{-1}$,每种溶剂重复 3 次。结果显示,采用乙腈-水混合液(V/V,5:1)提取可获得理想效果。由于三嗪类除草剂极性相对较弱,因此与土壤中腐植酸类物质的疏水区作用较强;又三嗪类物质中氮原子含孤对电子,易与土壤胶体和腐植酸的亲水区形成氢键作用。乙腈中加入一定量的水,水分子与三嗪类化合物竞争形成氢键,破坏了与土壤胶体和腐植酸的亲水区形成氢键作用,有助于土壤中三嗪除草剂的提取。

表 1 6 种土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the soil

产地	pH	碱解氮/mg $\cdot$ kg $^{-1}$	速效磷/mg $\cdot$ kg $^{-1}$	速效钾/mg $\cdot$ kg $^{-1}$	全磷/g $\cdot$ kg $^{-1}$	全钾/g $\cdot$ kg $^{-1}$	全氮/g $\cdot$ kg $^{-1}$	有机质/g $\cdot$ kg $^{-1}$	土壤质地
安徽	8.35	40.72	3.70	75	0.92	17.5	0.88	4.79	黏土
四川	7.80	31.41	2.79	40	0.55	15.0	0.85	3.49	黏壤土
山东	8.26	59.92	20.61	80	0.83	19.0	1.00	5.77	壤土
北京	7.70	53.23	5.53	70	0.50	18.0	1.02	5.08	黏壤土
陕西	8.38	24.43	0.57	90	0.91	20.0	1.80	5.94	壤土
天津	8.04	44.6	10.3	55	0.62	16.8	1.21	1.19	壤土

2.1.2 提取方法的优化

比较了用乙腈-水混合液(V/V, 5:1)为提取剂,在超声波、匀浆机、振荡器上设不同提取时间来提取加标空白土壤样品中三嗪类除草剂。结果表明,采用超声波提取 20 min 即可获得满意的回收率。

2.2 净化方法的选择

用气相色谱法定量分析土壤中的农药残留时,由于基质复杂,如果样品提取后不经净化处理,共流出物会影响目标化合物,从而降低检测器的灵敏度。为了消除干扰,本实验对比研究了强阳离子交换固相萃取柱(SCX)、石墨化炭黑柱(SMT)、Florisil 柱的净化效果,结果表明,采用 Florisil 柱净化的回收率要高于其他两种,且无干扰峰,方法的重现性好,结果准确可靠。

2.3 色谱检测条件的选择

GC 分析方法的主要目的是在尽可能短的时间内对一个混合物得到完全的分离,对于多种除草剂的痕量分析而言还要求灵敏度高。因此,只有选择最佳的色谱条件,增加分离度,将痕量组分与干扰组分良好的分离才能准确测定痕量组分的含量。

色谱柱和程序升温的选择既是气相色谱分析的核心,又是物质分离的关键。13 种三嗪类除草剂的分子结构相似,分子量相近,为气相色谱分离带来了一定的难度。为了使 13 种三嗪类除草剂既能在尽量短的时间内完全分离,又能得到很高的灵敏度,经大量实验发现,本方法确定的色谱条件为理想的选择条件,可以将供试的 13 种三嗪类除草剂完全分离,且分

析时间相对较短,可控制在 30 min 内完成,且灵敏度较高。图 1 为 13 种三嗪类除草剂的色谱分离情况。

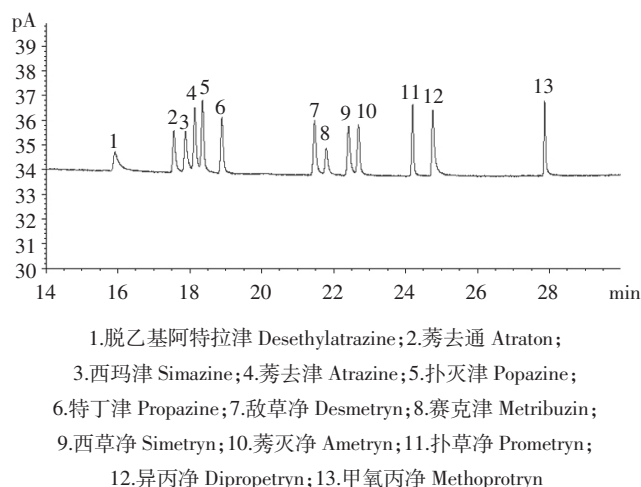


图 1 13 种三嗪类除草剂的色谱分离图

Figure 1 Chromatograms of 13 target herbicides

2.4 线性关系和检测限

在确定了检测器的类型、选择了正确的色谱柱、筛选出合理的升温程序后,采用梯度稀释法将标准储备液稀释成质量浓度分别为 0.05、0.1、0.25、1.0、5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液,按以上条件用仪器进行检测。制作标准曲线,得到各物质的回归方程、相关系数和线性范围(结果见表 2),13 种三嗪类除草剂的线性范围均在 0.05~5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,相关系数都在 0.999 以上。仪器的检出限为 0.01~0.05 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据仪器的检出限,为了能够满足土壤中三嗪除草剂检测的要

表 2 13 种三嗪类除草剂的回归方程、相关系数、线性范围和仪器检测限

Table 2 Regressional equations, correlation coefficients, limit of detections and linear ranges of 13 triazine herbicides

名称	回归方程	相关系数	线性范围/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	仪器检测限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
脱乙基阿特拉津	$y = 26.157p - 0.778$	0.999 8	0.05~5.0	0.05
莠去通	$y = 27.533p + 0.198$	0.999 7	0.05~5.0	0.02
西玛津	$y = 32.823p - 0.475$	0.999 8	0.05~5.0	0.02
莠去津	$y = 39.974p + 0.147$	0.999 7	0.05~5.0	0.01
扑灭津	$y = 41.563p + 0.467$	0.999 7	0.05~5.0	0.01
特丁津	$y = 32.663p + 0.157$	0.999 7	0.05~5.0	0.02
敌草净	$y = 38.078p - 0.376$	0.999 7	0.05~5.0	0.02
赛克津	$y = 21.179p - 0.148$	0.999 7	0.05~5.0	0.03
西草净	$y = 36.574p - 0.608$	0.999 7	0.05~5.0	0.02
莠灭净	$y = 33.304p - 0.049$	0.999 7	0.05~5.0	0.02
扑草净	$y = 30.173p + 0.250$	0.999 7	0.05~5.0	0.01
异丙净	$y = 45.836p - 0.441$	0.999 6	0.05~5.0	0.01
甲氧丙净	$y = 31.778p + 0.232$	0.999 7	0.05~5.0	0.01

求,设计在对样品进行前处理的时候,将样品浓缩 10 倍,得到方法的理论检出限为 $0.001\sim 0.005\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.5 方法的回收率和精密度

采用标准添加法,在空白土壤样品中,添加 3 个

浓度水平的标准溶液,每个水平 3 个重复。按照上述前处理方法进行提取,浓缩,进样分析。实验结果(见表 3)表明,13 种三嗪类除草剂的添加回收率在 $72.7\%\sim 128.2\%$ 之间,RSD 值在 $0.4\%\sim 20.5\%$ 之间。说

表 3 6 种土壤中 13 种三嗪除草剂的添加回收率和精密度($n=3$)

Table 3 Result of recovery and precision for 13 triazine herbicides in different soils($n=3$)

名称	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	安徽		四川		山东		北京		陕西		天津	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
脱乙基阿特拉津	0.01	79.1	19.4	98.3	11.5	110.6	11.7	77.8	9.6	80.4	9.5	85.0	7.6
	0.1	117.8	6.8	118.7	17.2	124.6	8.0	96.4	15.6	100.2	8.9	111.9	10.7
	0.5	110.1	4.2	108.9	3.4	114.5	5.6	92.3	10.3	95.1	4.4	101.5	6.5
莠去通	0.01	81.5	18.1	97.2	12.1	109.7	16.6	77.0	12.4	85.9	10.4	84.1	8.1
	0.1	98.6	5.9	100.7	15.9	122.6	8.1	83.3	14.3	84.1	6.9	94.0	9.6
	0.5	96.7	2.3	94.1	6.9	106.3	6.1	95.7	8.3	92.8	7.2	98.9	3.1
西玛津	0.01	84.1	18.2	97.9	11.6	109.3	16.9	77.0	13.9	85.1	13.4	78.7	17.2
	0.1	106.2	5.8	108.7	16.3	128.2	6.7	80.6	17.6	84.7	7.5	93.5	9.8
	0.5	98.3	6.7	103.2	5.4	110.5	0.4	96.4	8.7	96.1	8.4	101.2	7.0
莠去津	0.01	78.8	15.7	94.3	11.2	105.1	17.6	75.2	13.9	80.1	11.3	79.1	15.9
	0.1	95.8	5.8	98.2	16.0	118.5	7.6	80.1	18.2	78.2	7.1	86.8	9.8
	0.5	98.7	6.3	101.4	6.8	98.4	4.3	96.3	8.9	89.6	10.3	95.2	7.2
扑灭津	0.01	76.1	18.4	91.6	10.4	105.5	8.8	75.4	14.9	78.9	11.2	79.0	12.7
	0.1	92.2	5.4	96.6	15.8	113.6	6.1	78.1	17.4	76.9	7.4	85.6	9.5
	0.5	101.7	6.6	102.3	7.8	101.2	4.3	88.9	5.3	83.2	6.9	96.3	6.7
特丁津	0.01	78.8	18.2	90.0	15.8	111.7	12.4	77.6	16.7	81.0	12.1	80.8	11.2
	0.1	95.7	5.6	97.4	16.4	116.9	7.3	79.6	9.1	79.3	7.2	88.8	9.7
	0.5	102.3	6.9	95.4	7.2	104.3	4.2	92.7	3.8	94.2	4.8	92.3	3.1
敌草净	0.01	81.7	18.1	95.2	11.4	109.3	8.9	75.5	8.2	86.3	10.8	85.0	9.7
	0.1	99.1	6.4	100.8	10.3	122.3	7.2	82.4	15.3	84.1	7.5	92.2	10.0
	0.5	96.6	7.2	90.4	6.3	103.2	2.6	98.1	4.3	101.6	4.2	98.1	5.3
赛克津	0.01	72.7	20.5	88.7	11.9	104.2	10.0	74.9	6.2	82.9	11.7	84.1	10.6
	0.1	96.9	6.4	98.8	16.3	118.0	5.0	86.0	18.7	84.9	6.9	93.9	10.5
	0.5	101.2	7.8	97.6	8.3	98.9	7.4	89.4	5.6	98.2	7.8	96.3	4.3
西草净	0.01	79.7	14.1	95.5	16.4	108.7	9.2	76.4	9.9	83.9	12.0	84.8	15.5
	0.1	100.6	6.8	102.8	16.7	125.0	8.0	85.4	17.9	83.3	7.3	92.1	10.4
	0.5	98.3	4.3	99.3	7.8	102.6	2.6	96.7	8.4	95.4	8.7	101.2	9.8
莠灭净	0.01	78.7	13.8	94.5	12.5	106.7	10.8	78.8	8.9	82.2	19.2	83.8	17.8
	0.1	94.6	6.7	97.8	16.5	115.6	6.0	80.9	18.9	79.8	7.3	87.0	10.2
	0.5	99.3	3.9	102.8	4.1	98.5	7.2	94.7	5.9	89.7	2.1	95.4	6.4
扑草净	0.01	77.8	15.2	95.5	14.0	109.7	8.3	76.5	4.3	82.2	13.0	82.9	16.0
	0.1	94.9	6.8	98.2	15.9	119.1	7.1	80.4	17.2	80.0	7.8	87.8	9.9
	0.5	98.4	7.6	83.2	7.3	97.6	3.2	96.1	7.3	96.4	9.6	96.2	4.8
异丙净	0.01	79.3	14.9	94.6	13.2	107.8	10.0	75.5	6.8	85.6	11.9	88.7	13.8
	0.1	101.1	6.9	106.2	16.3	123.0	6.0	87.5	13.2	89.2	8.2	99.2	10.6
	0.5	89.4	5.2	92.3	4.3	113.9	3.8	93.1	4.2	92.1	6.9	94.3	7.2
甲氧丙净	0.01	88.8	17.8	108.0	11.7	118.7	8.4	83.0	13.8	90.3	11.8	96.2	13.2
	0.1	94.5	6.6	104.4	16.5	123.2	5.6	90.2	12.8	85.1	7.1	93.7	10.9
	0.5	98.2	7.2	96.9	9.8	115.4	3.2	96.4	7.6	91.7	10.2	103.4	4.3

明该方法可满足不同类型土壤中三嗪除草剂多残留检测的要求。

3 结论

本文在充分考虑三嗪类除草剂理化性质和土壤基质效应的基础上,建立了以乙腈-水混合液(V/V, 5:1)为提取溶剂,超声波提取 20 min, Florisil 柱净化, GC-NPD 检测土壤中 13 种三嗪类除草剂的分析方法。方法的回收率在 72.7%~128.2% 之间, RSD 值在 0.4%~20.5% 之间, 理论检出限为 0.001~0.005 mg·kg⁻¹, 能够满足检测土壤环境中痕量三嗪类除草剂的要求。

参考文献:

- [1] Lucio F C Melo, Carol H Collins, Isabel C S F Jardim. High-performance liquid chromatographic determination of pesticides in tomatoes using laboratory-made NH₂ and C₁₈ solid-phase extraction materials[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1073: 75-81.
- [2] Balduini L, Matoga M, Cavalli E, et al. Triazinic herbicide determination by gas chromatography-mass spectrometry in breast milk[J]. *Journal of Chromatography B*, 2003, 794: 389-395.
- [3] 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[J]. 色谱, 2006, 24(6): 648-651.
ZHANG Jing-bo, JIANG Wen-feng, DONG Zhen-lin, et al. Simultaneous determination of triazine herbicide residues in maize by gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2006, 24(6): 648-651.
- [4] Sabik H, Jeannot R, Rondeau B. Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters[J]. *J Chromatogr A*, 2000, 885: 217-236.
- [5] 任 晋, 蒋 可. 官厅水库水中莠去津及其降解产物残留的分析[J]. 分析实验室, 2004, 23(12): 17-20.
REN Jin, JIANG Ke. Determination of atrazine and its degradation products in water samples of Guanting Reservoir[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2004, 23(12): 17-20.
- [6] 杨 云, 栾 伟, 罗学军, 等. 微波辅助萃取-固相微萃取联用气相色谱-质谱法测定土壤中的扑草净[J]. 分析化学, 2004, 32(6): 775-778.
- [7] YANG Yun, LUAN Wei, LUO Xue-jun, et al. Determination of prometryne in soil by gas chromatography-mass spectrometry using microwave-assisted extraction associated with solid phase-microextraction[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2004, 32(6): 775-778.
- [8] 董丽娟, 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 Li-xian, 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.
- [9] 秦冬梅, 龚 勇. 水中莠去津、乙草胺残留量检测方法研究[J]. 农药科学与管理, 2004, 25(1): 11-13.
QIN Dong-mei, GONG Yong. Residue method for determination of atrazine and acetochlor in water by gas chromatography[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2004, 25(1): 11-13.
- [10] 任 晋, 黄翠玲, 赵国栋, 等. 固相萃取-高效液相色谱-质谱联用在线分析水中痕量除草剂[J]. 分析化学, 2001(8): 876-880.
REN Jin, HUANG Cui-ling, ZHAO Guo-dong, et al. Determination of herbicides in drinking water by solid phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001(8): 876-880.
- [11] 龚 勇, 秦冬梅. 莠去津在土壤中的残留试验研究[J]. 农药科学与管理, 1999, 20(4): 35-37.
GONG Yong, QIN Dong-mei. The study on atrazine residue in soil[J]. *Pesticide Science and Administration*, 1999, 20(4): 35-37.
- [12] 任 晋, 蒋 可, 徐晓白. 土壤中莠去津及其降解产物的提取及高效液相色谱-质谱分析[J]. 色谱, 2004, 22(2): 147-150.
REN Jin, JIANG Ke, XU Xiao-bai. Extraction of atrazine and its degradation products in soil and determination by high performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2004, 22(2): 147-150.
- [13] Dagnac T, Bristeau S, Jeannot R, et al. Determination of chloroacetanilides, triazines and phenylureas and some of their metabolites in soils by pressurised liquid extraction, GC-MS/MS, LC-MS and LC-MS/MS[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1067: 225-233.
- [14] Lesueur C, Gartner M, Mentler A, et al. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2008, 75: 284-293.