

## 中草药中 13 种代表性农药多残留的 分散固相净化与气相色谱-质谱法测定

刘晓亮<sup>1,2</sup> 李雪生<sup>2</sup> 刘绍文<sup>1</sup> 赵鹏跃<sup>1</sup> 周利<sup>1</sup> 潘灿平<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>( 中国农业大学理学院应用化学系, 北京 100193) <sup>2</sup>( 广西大学农药与环境毒理研究所, 南宁 530005)

**摘 要** 通过对 QuEChERS ( Quick , Easy , Cheap , Effective , Rugged and Safe) 方法的改良, 建立了 9 种中草药中 13 种代表性农药残留分析的气相色谱-串联质谱分析方法。新鲜样品用乙腈提取, 干样品用水和乙腈提取, 再加入 NaCl 和无水 MgSO<sub>4</sub> 液液分离; 然后, 在新鲜样品提取液中加入无水 MgSO<sub>4</sub> 和多壁碳纳米管, 在干样品提取液中加入无水 MgSO<sub>4</sub>、多壁碳纳米管和 *N*-丙基二乙胺 ( Primary secondary amine , PSA ), 进行分散固相净化。采用气相色谱分离、选择离子监测质谱进行确证和测定, 内标法定量。3 个添加水平 ( 0.02 ~ 0.4 mg/kg ) 的平均回收率为 67.9% ~ 100.3% , 相对标准偏差为 0.6% ~ 11.0% ; 方法定量限 ( LOQ ) 在 0.004 ~ 0.03 mg/kg 之间; 检出限 ( LOD ) 在 0.009 ~ 0.01 mg/kg 之间。采用本方法检测 12 例市场样品, 其中 3 例样品检测出目标农药。

**关键词** 中草药; 农药残留; 分散固相净化; 气相色谱-串联质谱

### 1 引 言

中草药被用作食材和药品已有千余年的历史<sup>[1]</sup>, 由于中草药具有独特的疗效, 而越来越受到重视。据世界卫生组织 ( WHO ) 资料报道, 世界上有 80% 的人口将草药作为主要的保健医药, 其产品在国际市场上年销售额高达 6000 亿美元<sup>[2]</sup>。为了满足市场的需求, 主要通过栽培中草药植物, 以获得更多的药材。近年来我国中草药产品的出口量不断攀升, 而我国约有 80% 的中草药来自人工栽培<sup>[3]</sup>。药用植物在栽培过程中常施用农药防治病、虫害, 致使中草药受到农药污染日益严重。农药残留不仅影响中草药在国际市场的贸易, 更重要的是危害人类健康, 因此, 对中草药中农药残留实行检测极为重要。中草药本身含有糖类、氨基酸、蛋白质、油脂、蜡、酶、色素、维生素、有机酸、鞣质、无机盐、挥发油、生物碱及甙类等复杂的化学成分<sup>[4]</sup>, 严重干扰农药残留量的测定, 尤其中草药中残留多种农药时, 更增加了检测难度。传统的分析方法虽然可实现中草药中农药的多残留检测分析, 但费时, 费工, 消耗大量的有机溶剂<sup>[5]</sup>。2003 年, QuEChERS ( Quick , Easy , Cheap , Effective , Rugged and Safe) 方法<sup>[6]</sup>以其准确、快速、简便、成本低廉的优点, 迅速成为农药多残留的高效分析方法。目前, 该方法已成为欧洲标准委员会认可的实验方法<sup>[7]</sup>。此方法在实际应用中经过不断改良, 主要用于各类食品、蔬菜、水果等样品的前处理<sup>[8~11]</sup>。QuEChERS 方法用于中草药的前处理, 仅见于 Nguyen 等在 4 °C 条件下, 以 *N*-丙基二乙胺 ( Primary secondary amine , PSA ) 对韩国草药的提取液进行净化, 实现了草药中多种农药的多残留分析<sup>[12]</sup>。QuEChERS 方法及其改良方法对样品提取液的分散固相净化多采用 PSA, 或以 PSA 为主, 并分别与石墨化碳黑 ( GCB )、C<sub>18</sub>、中性氧化铝的任何 1 ~ 2 种混合使用<sup>[13~16]</sup>, 以碳纳米管为分散净化材料的还鲜见报道。碳纳米管由于其具有纳米级别的中空管状结构、大的比表面积、某些表面功能团和疏水的表面能强烈吸附某些重金属离子和有机化合物, 而成为一种新的固相萃取吸附剂广泛应用于分析领域<sup>[17]</sup>。多壁碳纳米管是碳纳米管的一种, 是具有较强表面吸附作用的纳米材料, 也有较强的吸附和去除色素的能力<sup>[18]</sup>。

本研究选取叶类的车前草、薄荷、蒲公英, 根茎类的两面针、甘草、夏枯草, 果实类的枸杞、罗汉果等具有代表性的中草药为检测对象, 以性质稳定、残留期长的六六六、滴滴涕等和当地生产上常用的药剂作为代表性农药, 通过对 QuEChERS 方法的改良, 采用乙腈处理鲜样品, 乙腈和水处理干样品, 以多壁

2012-06-02 收稿; 2012-08-30 接受

本文系国家自然科学基金 ( Nos. 31171872 , 31101297 ) 和广西壮族自治区农业环境与农产品质量安全特聘专家岗位资助项目

\* E-mail: canpingp@cau.edu.cn

碳纳米管替代 PSA 或以多壁碳纳米管和 PSA 混合使用进行净化,实现了 13 种代表性农药在 9 种中草药中的多残留分析检测,为市场样品的检测提供了一种新方法。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

6890N/5975B 气质联用仪(美国 Agilent Technologies 公司),包括 7683 自动进样器、分流/不分流进样口及 EPC(自动控制模式); Agilent Enhanced ChemStation G1701DA Revision D.03.00 化学工作站软件; HP-5MS 柱 5% 苯基甲基聚硅氧烷弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 J&W Scientific 公司); Vortex-Genie2 漩涡混合仪(美国 Scientific Industries 公司); Sigma 3K13 离心机(德国 Sigma 公司)。

乙腈(色谱纯,美国 Fisher Scientific 公司); NaCl, 无水 MgSO<sub>4</sub>(分析纯,北京化学试剂公司); PSA(美国 Agilent Technologies 公司); 多壁碳纳米管(直径 10-20nm, 孔径 5 nm; 天津艾杰尔公司); δ-六六六、莠去津、乙草胺、三唑酮、腐霉利、α-硫丹、β-硫丹、丁草胺、丙草胺、OP'-滴滴涕、PP'-滴滴涕、联苯菊酯、甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯菊酯-I、氯菊酯-II(纯度 ≥ 98.5%, 由农业部农药检定所提供); 磷酸三苯酯(TPP, 纯度 99.9%, 美国 Sigma-Aldrich 公司)。

农药标准溶液的配制: 准确称取各农药标准品 0.01 g(精确至 0.0001 g)于 10 mL 容量瓶中,以乙腈定容,配制成 1000 mg/L 储备标准溶液,于 -20 °C 保存。用乙腈稀释储备标准溶液,配制成各浓度的混合标准工作液,4 °C 保存,备用。

取 0.1 g 内标物磷酸三苯酯于 100 mL 容量瓶中,以乙腈定容,配制成 1000 mg/L 的内标溶液, -20 °C 保存。再用乙腈稀释至工作浓度 5 mg/L,于 4 °C 保存,备用。

### 2.2 提取与净化

**2.2.1 新鲜样品中农药残留的提取与净化** 分别称取车前草、薄荷、蒲公英匀浆新鲜样品 10 g 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL 乙腈,静置 15 min,涡旋 2 min; 加入 1 g NaCl、4 g 无水 MgSO<sub>4</sub>, 涡旋 2 min,以 3800 r/min 离心 5 min; 取上清液 1 mL 于已加入 150 mg 无水 MgSO<sub>4</sub> 和 20 mg 多壁碳纳米管的 2 mL 离心管中,涡旋 2 min,以 14000 r/min 离心 3 min; 取上清液过 0.22 μm 有机滤膜; 取滤液 500 μL 于进样小瓶,并加入 5 mg/L 磷酸三苯酯 10 μL 待测。

**2.2.2 干样品中农药残留的提取与净化** 将两面针等干样品磨碎,过 40 目筛(筛孔 0.425 mm)。分别称取 4 g 样品于 50 mL 离心管中,加 8 mL 去离子水,涡旋 2 min,静置 10 min; 加 8 mL 乙腈,静置 15 min,涡旋 2 min; 加 1 g NaCl 和 2 g 无水 MgSO<sub>4</sub>, 涡旋 2 min,以 3800 r/min 离心 5 min,移出上清液,置于 -20 °C 冷冻 30 min; 取 1 mL 上层清液于已加入 150 mg 无水 MgSO<sub>4</sub>、25 mg PSA 和 15 mg 多壁碳纳米管的 2 mL 离心管中,其余操作同 2.2.1 节。

### 2.3 色谱-质谱条件

**2.3.1 色谱条件** 载气为高纯氦气(99.999%); 进样口温度 250 °C; 流速 1 mL/min; 进样方式为脉冲不分流进样; 进样量 1 μL; 采用程序升温,色谱柱初始温度 60 °C,保持 2 min,以 13 °C/min 升至 200 °C,保持 5 min,以 25 °C/min 升至 260 °C,保持 15 min。

**2.3.2 质谱条件** 离子源为电子轰击离子化源(EI),源温 230 °C,四级杆温度 160 °C,电子能量 70 eV,接口温度 280 °C,溶剂延迟 5 min。采用选择离子监测(SIM)模式,监测离子见表 1。13 种农药的气相色谱-串联质谱(GC-MS)图见图 1。

表 1 气相色谱-串联质谱条件下 13 种农药的定性与定量离子

Table 1 Gas chromatography-tandem mass spectrometric (GC-MS) conditions for identification and quantitation ions of 13 pesticides

药剂 Pesticide	保留时间 Retention time (min)	定量离子 Quantitative ion ( <i>m/z</i> )	定性离子 1 Qualitative ion 1 ( <i>m/z</i> )	定性离子 2 Qualitative ion 2 ( <i>m/z</i> )
δ-六六六 δ-Benzene hexachloride	11.876	181	183	219
莠去津 Atrazine	12.380	200	213	173
乙草胺 Acetochlor	13.720	146	162	223

续表1(Continued to Table 1)

药剂 Pesticide	保留时间 Retention time (min)	定量离子 Quantitative ion ( <i>m/z</i> )	定性离子1 Qualitative ion 1 ( <i>m/z</i> )	定性离子2 Qualitative ion 2 ( <i>m/z</i> )
三唑酮 Triadimefon	13.288	208	128	181
$\alpha$ -硫丹 $\alpha$ -Endosulfan	16.125	195	239	170
腐霉利 Procymidone	16.979	283	96	212
$\beta$ -硫丹 $\beta$ -Endosulfan	17.522	239	195	170
丁草胺 Butachlor	17.518	176	160	
丙草胺 Pretilachlor	17.961	162	238	176
<i>OP'</i> -滴滴涕 <i>OP'</i> -Dichlorodiphenyltrichloroethane	18.122	235	165	199
<i>PP'</i> -滴滴涕 <i>PP'</i> -Dichlorodiphenyltrichloroethane	18.748	235	165	199
联苯菊酯 Bifenthrin	20.291	181	166	165
甲氰菊酯 Fenpropathrin	20.403	181	265	349
高效氯氟氰菊酯 Lambda-cyhalothrin	21.460	181	197	208
氯菊酯-I Permethrin-I	22.476	183	163	165
氯菊酯-II Permethrin-II	22.687	183	163	165

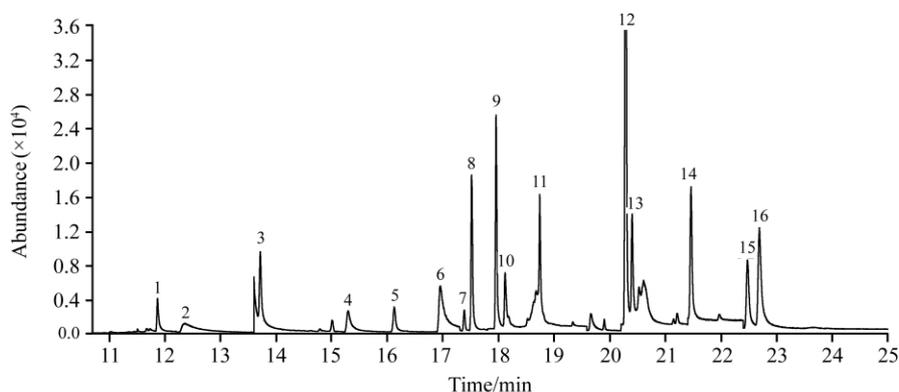


图1 13种农药的气相色谱-串联质谱色谱图

Fig. 1 Gas chromatography-tandem mass spectrometric chromatograms of 13 pesticides

1.  $\delta$ -六六六( $\delta$ -Benzene hexachloride); 2. 莠去津(Atrazine); 3. 乙草胺(Aceto-chlor); 4. 三唑酮(Triadimefon); 5.  $\alpha$ -硫丹( $\alpha$ -Endosulfan); 6. 腐霉利(Procymidone); 7.  $\beta$ -硫丹( $\beta$ -Endosulfan); 8. 丁草胺(Butachlor); 9. 丙草胺(Pretilachlor); 10. *OP'*-滴滴涕(*OP'*-Dichlorodiphenyltrichloroethane); 11. *PP'*-滴滴涕(*PP'*-Dichlorodiphenyltrichloroethane); 12. 联苯菊酯(Bifenthrin); 13. 甲氰菊酯(Fenpropathrin); 14. 高效氯氟氰菊酯(Lambda-cyhalothrin); 15. 氯菊酯-I(Permethrin-I); 16. 氯菊酯-II(Permethrin-II)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 QuEChERS方法的改良

应用改良 QuEChERS 方法,取得了良好的效果。对车前草等新鲜样品的乙腈提取液,用多壁碳纳米管替代 PSA 进行分散固相净化,其效果优于 PSA 净化的效果(图2)。其原因主要是由于多壁碳纳米管对新鲜样品中色素的吸附能力优于 PSA。对两面针等干样品中的农药残留进行提取,需加入水进行活化,当 4 g 干样品加入去离子水、乙腈各 8 mL 时,提取效果良好;将各干中草药样品提取液经过冷冻后,以 PSA 和多壁碳纳米管配合分散净化,其效果优于两者单独净化的效果(图3)。在对干样品净化时,1 mL 提取液单独使用 25 mg PSA 或 25 mg 多壁碳纳米管进行分散固相净化,将其净化后的待测液置于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  下 12 h,即呈现絮状悬浮物或沉淀物,甘草、两面针、金银花尤为明显,而改用 25 mg PSA 和 15 mg 多壁碳纳米管联合净化的效果优于两者单独使用。PSA 和多壁碳纳米管联合应用对干样品中大量的糖、有机酸、油脂、蜡、甾醇类等极性和非极性物质均能达到良好的净化效果。多壁碳纳米管表现出的独特的吸附能力主要与其独特的纳米级别的中空管状结构和大的比表面积密切相关。

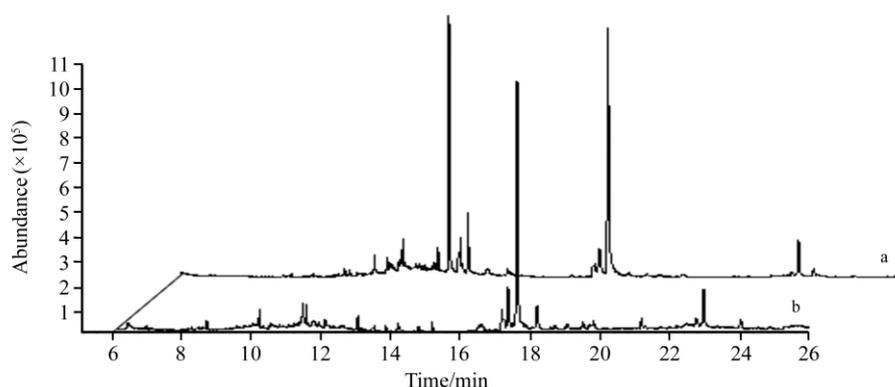


图 2 *N*-丙基二乙胺 (a) (PSA) 和多壁碳纳米管 (b) 对车前草提取液净化效果对比色谱图

Fig. 2 Comparison chromatogram for *Plantago asiatica* extract cleanup by Primary secondary amine (PSA) (a) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) (b)

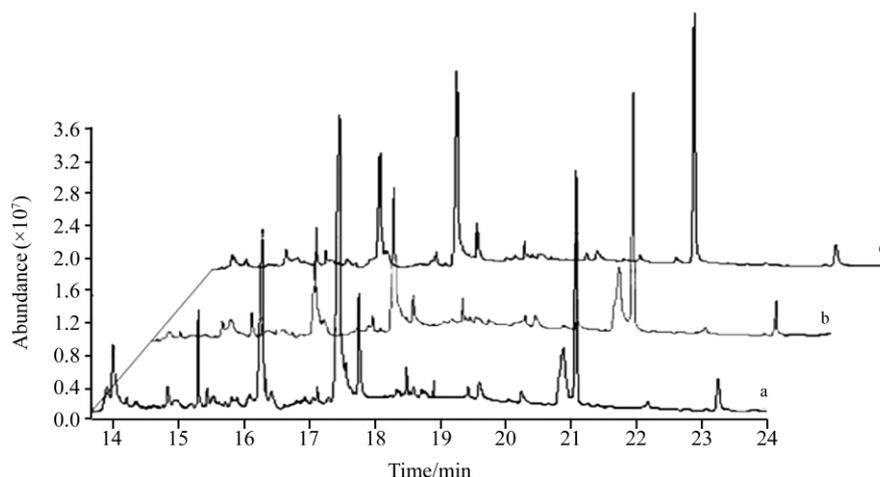


图 3 多壁碳纳米管和 *N*-丙基二乙胺 + 多壁碳纳米管对罗汉果提取液净化效果对比色谱图

Fig. 3 Comparison chromatogram for *Momordica grosvenori* extract cleanup by PSA, MWCNTs and PSA + MWCNTs

a: MWCNTs, b: PSA, c: PSA + MWCNTs.

### 3.2 方法确证

**3.2.1 校正曲线、方法检出限与定量限考察** 本研究采用基质匹配溶液补偿基质效应。线性范围、LOQ 和 LOD 见表 2。在 0.01 ~ 0.5 mg/kg 范围内, 基质匹配标准曲线的线性关系良好, 相关系数  $R^2$  在 0.9936 ~ 1.000 之间。以信噪比  $S/N = 10$  计算 9 种中草药中各农药的 LOQ 分别为: 氯菊酯-II 为 0.001 ~ 0.03 mg/kg, 丙草胺为 0.003 ~ 0.03 mg/kg, 丁草胺为 0.003 ~ 0.02 mg/kg, *PP'*-滴滴涕为 0.004 ~ 0.03 mg/kg, 联苯菊酯为 0.004 ~ 0.008 mg/kg, 高效氯氟氰菊酯为 0.005 ~ 0.03 mg/kg, 莠去津为 0.007 ~ 0.03 mg/kg,  $\beta$ -硫丹和 *OP'*-滴滴涕为 0.009 ~ 0.03 mg/kg,  $\delta$ -六六六、腐霉利、甲氰菊酯和氯菊酯-I 为 0.01 ~ 0.03 mg/kg, 乙草胺、三唑酮和  $\alpha$ -硫丹为 0.02 ~ 0.03 mg/kg。以信噪比  $S/N = 3$  计算 9 种中草药中各农药的 LOD 分别为: 三唑酮为 0.006 ~ 0.01 mg/kg, 乙草胺和  $\alpha$ -硫丹为 0.005 ~ 0.01 mg/kg,  $\delta$ -六六六和氯菊酯-I 为 0.004 ~ 0.01 mg/kg,  $\beta$ -硫丹、*OP'*-滴滴涕和甲氰菊酯为 0.003 ~ 0.01 mg/kg, 莠去津、高效氯氟氰菊酯和氯菊酯-II 为 0.002 ~ 0.01 mg/kg, 丙草胺、腐霉利和 *PP'*-滴滴涕为 0.001 ~ 0.01 mg/kg, 丁草胺为 0.0009 ~ 0.006 mg/kg, 联苯菊酯为 0.001 ~ 0.002 mg/kg。

**3.2.2 方法准确度和精密度评价** 采用改良 QuEChERS 方法, 对 9 种中草药中 13 种农药分别进行添加回收实验, 结果见表 2。在 3 个添加水平下, 各农药的添加回收率在 67.9% ~ 100.3% 之间; 相对标准偏差 (RSD,  $n = 5$ ) 在 0.6% ~ 11.0% 之间。除  $\delta$ -六六六在甘草和两面针样品中添加 0.1 mg/kg 回收率偏低 (分别为 67.9% 和 69.1%) 外, 其余回收率和精密度数据均符合农药残留检测要求。

### 3.3 实际样品中农药的检测

采用本方法,分别对广西南宁中草药市场上的车前草、蒲公英、薄荷、甘草、枸杞、两面针、夏枯草、金银花和罗汉果9种中草药的12例样品中多种农药残留进行了检测。在1例夏枯草中检出0.041 mg/kg 腐霉利,在1例甘草中检出0.54 mg/kg 乙草胺,在1例两面针中同时检出0.052 mg/kg 乙草胺和0.43 mg/kg 高效氯氟氰菊酯,其余农药均未检出。

表2 13种农药在9种中草药基质中的方法确证数据

Table 2 Methodology validation of 13 pesticides in 9 Chinese herbal medicine plants

基质 Matrix	检出限 LOD (mg/kg)	定量限 LOQ (mg/kg)	添加浓度 Spiked (mg/kg)	回收率 Recovery (%)	RSD (% $n=5$ )
薄荷 <i>Mentha haplocalyx</i>	0.001 ~ 0.01	0.004 ~ 0.03	0.02, 0.05, 0.2	72.8 ~ 97.9	0.9 ~ 12.1
蒲公英 <i>Mentha haplocalyx</i>	0.001 ~ 0.01	0.004 ~ 0.03	0.02, 0.05, 0.2	72.8 ~ 99.7	1.3 ~ 11.6
车前草 <i>Plantago asiatica</i>	0.001 ~ 0.01	0.005 ~ 0.03	0.02, 0.05, 0.2	73.3 ~ 100.7	1.5 ~ 13.8
甘草 <i>Radix glycyrrhizae</i>	0.001 ~ 0.01	0.003 ~ 0.03	0.04, 0.1, 0.4	67.9 ~ 99.9	0.6 ~ 10.2
两面针 <i>Zanthoxylum nitidum</i>	0.001 ~ 0.01	0.004 ~ 0.03	0.04, 0.1, 0.4	69.1 ~ 99.5	1.0 ~ 11.3
夏枯草 <i>Prunella vulgaris</i>	0.0009 ~ 0.01	0.03 ~ 0.03	0.04, 0.1, 0.4	69.6 ~ 97.6	1.1 ~ 11.6
枸杞 <i>Lycium chinense</i>	0.002 ~ 0.01	0.007 ~ 0.03	0.04, 0.1, 0.4	74.7 ~ 98.7	1.4 ~ 11.0
罗汉果 <i>Momordica grosvenori</i>	0.001 ~ 0.01	0.005 ~ 0.03	0.04, 0.1, 0.4	67.2 ~ 99.7	1.3 ~ 14.0
金银花 <i>Lonicera Japonica</i>	0.001 ~ 0.02	0.005 ~ 0.06	0.04, 0.1, 0.4	67.9 ~ 98.5	0.6 ~ 9.7

### References

- Hwang B H, Lee M R. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 898(2): 245-256
- Zhou J L, Qi L W, Li P. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(44): 7582-7594
- WAN Yi-Qun, LI Shen-Jie, FU Gui-Qin. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, **2007**, 26(6): 81-84  
万益群, 李申杰, 付贵琴. *分析试验室*, **2007**, 26(6): 81-84
- WAN Yi-Qun, MAO Xue-Jin, YAN Ai-Ping. *Journal of Analytical Science*, **2009**, 25(5): 537-541  
万益群, 毛学金, 鄢爱平. *分析科学学报*, **2009**, 25(5): 537-541
- Lehotaya S J, Sonb K A, Kwonb H, Koesukwiwat U, Fud W, Mastovska K, Hoh E, Leepipatpiboon N. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(16): 2548-2560
- Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, Schenck F J. *J. AOAC. Int*, **2003**, 86(2): 412-431
- Rawn D F K, Judge J, Roscoe V. *Anal Bioanal. Chem.*, **2010**, 397(6): 2525-2531
- LIANG Kai, DENG Xiao-Jun, YI Xiong-Hai, ZHAO Xiao-Ya, GUO De-Hua, ZHAO Shan-Zhen, CHEN Shun-Sheng, WANG Peng, ZHU Jian. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(5): 705-712  
梁凯, 邓晓军, 伊雄海, 赵晓亚, 郭德华, 赵善贞, 陈舜胜, 王鹏, 朱坚. *分析化学*, **2012**, 40(5): 705-712
- Cieslik E, Sadowska-Rociek A, Molina Ruiz J M, Surma-Zadora M. *Food Chem.*, **2011**, 125(2): 773-778
- XU Juan, CHEN Jie, YE Hong-Yi, WANG Lan, SUN Ling-Hui, LAI Zi-Feng. *Journal of Instrumental Analysis*, **2011**, 30(9): 990-995  
徐娟, 陈捷, 叶弘毅, 王岚, 孙灵慧, 赖子峰. *分析测试学报*, **2011**, 30(9): 990-995
- SONG Ying, ZHANG Yao-Hai, HUANG Xia, PAN Jia-Rong, JIAO Bi-Ning. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(8): 1270-1273  
宋莹, 张耀海, 黄霞, 潘家荣, 焦必宁. *分析化学*, **2011**, 39(8): 1270-1273
- González-Curbelo M Á, Hernández-Borges J, Ravelo-Pérez L M, Rodríguez-Delgado M Á. *Food Chem.*, **2011**, 125(3): 1083-1090
- Nguyen T D, Lee K J, Lee M H, Lee G H. *Microchem. J.*, **2010**, 95(1): 43-49
- Wilkowska A, Biziuk B. *Food Chem.*, **2011**, 125(3): 803-812
- Gilbert-López B, García-Reyes J F, Lozano A, Fernández-Alba A R, Molina-Díaz A. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(39): 6022-6035
- Koesukwiwat U, Lehotay S J, Mastovska K, Dorweiler K J, Leepipatpiboon N. *J. Agric. Food Chem.*, **2010**, 58(10): 5950-5958

- 17 FU Shan-Liang, DING Li, ZHU Shao-Hua, JIAO Yan-Na, GONG Qiang, CHEN Ji-Tao, WU Xin-Hua, WANG Li-Bing. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, 29(8): 734–742  
付善良, 丁利, 朱绍华, 焦艳娜, 龚强, 陈继涛, 吴新华, 王利兵. 色谱, 2011, 29(8): 734–742
- 18 ZHAO Hai-Xiang, JIA Yan-Xia, DING Ming-Yu, SUN Da-Jiang, ZHAO Meng-Bin. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, 29(5): 443–449  
赵海香, 贾艳霞, 丁明玉, 孙大江, 赵孟彬. 色谱, 2011, 29(5): 443–449

## Determination of 13 Representative Pesticides in Chinese Herbal Medicine Plants by Dispersive Solid-phase Cleanup and Gas Chromatography–Tandem Mass Spectrometry

LIU Xiao-Liang<sup>1,2</sup>, LI Xue-Sheng<sup>1</sup>, LIU Shao-Wen<sup>1</sup>, ZHAO Peng-Yue<sup>1</sup>, ZHOU Li<sup>1</sup>, PAN Can-Ping<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>(Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

<sup>2</sup>(Institute of Pesticide & Environmental Toxicology, Guangxi University, Nanning, 530005, China)

**Abstract** A simple method for the determination of 13 representative pesticides in 9 Chinese herbs employing modified QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) followed by gas chromatography–tandem mass spectrometric (GC–MS) analysis was developed. For the fresh or dry samples, the pesticides were extracted by acetonitrile or acetonitrile–H<sub>2</sub>O, respectively, and then liquid–liquid partitioning formed by adding anhydrous MgSO<sub>4</sub> and NaCl; followed by a simple cleanup step using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) for fresh samples extraction, and using MWCNTs and PSA (primary secondary amine) for dry samples extraction as dispersive solid phase extraction (d-SPE). The aliquot was confirmed and determined by gas chromatography with selected ion monitoring mode (SIM)–mass spectrometry. The recoveries for all the pesticides studied were from 67.9% to 100.3% with relative standard deviation(RSD) from 0.6% to 11.0% in the concentration range of 0.02–0.4 mg/kg. The limit of quantitation (LOQ) was from 0.004 mg/kg to 0.03 mg/kg, and the limit of detection (LOD) was from 0.009 mg/kg to 0.01 mg/kg. Three positive market samples, polluted by target pesticides, were screened by the developed method.

**Keywords** Chinese herbs; Multiple pesticides residue; Dispersive solid-phase purification; Gas chromatography–tandem mass spectrometry

(Received 2 June 2012; accepted 30 August 2012)

### 《配位化学》

系统介绍了配位化学的形成与发展 配合物的基本概念 配位化学中的化学键理论 配合物的合成、结构、表征、反应性能与反应动力学 与生命过程相关的配位化学 以及配位化学在新材料、新领域方面的前沿进展。

本书可作为高等学校化学专业高年级本科生、研究生的教材, 同时也可供从事配位化学与金属有机化学领域的科研人员参考。

书号: 9787122146717 定 价: 58.0 元

开本: 16, 化学工业出版社出版, 出版日期: 2013 年 1 月。