

GCMS 法测定含植物提取物类化妆品中 35 种禁用农药残留量

GCMS-360

摘要: 本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪建立了化妆品中 35 种禁用农药残留的测定方法。结果表明, 化妆品空白基质加标在 20~500 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内, 各组分校准曲线线性良好, 线性相关系数均在 0.996 以上, 方法回收率在 73.8~99.0% 之间, 对浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的基质加标样品连续进样 5 次, 相对标准偏差均小于 5.0%, 重复性良好。本方法可有效去除基质的干扰, 能够准确的测定化妆品中的农药残留。

关键词: 气质联用仪 化妆品 农药残留

化妆品是人们生活中必不可少的必需品, 随着人民生活水平的提高和对自身健康的需求, 植物活性成分为主的天然美容日化产品具有功效好、副作用小的特点, 越来越受到消费者的青睐。

为了防治植物的病虫害, 农药被广泛使用, 因此植物源化妆品中可能存在农药残留, 但是化妆品风险安全方面没有相应的农药残留检测技术规范, 为了保证植物源性化妆品产品的质量安全, 2018 年 5 月国家标准委下达了《含植物提取物类化妆品中 55 种禁用农药残留量的测定》标准的制定计划, 该标准目前已进入征求意见稿阶段, 其中有 35 种农药用气质的方法进

行分析。

目前国内外有关农残检测的方法主要有气相色谱法、液相色谱法、气质联用法、液质联用法等, 但化妆品基质比较复杂, 用气相、液相、气质、液质等方法干扰大, 无法进行准确的定性和定量。

本文参照《含植物提取物类化妆品中 55 种禁用农药残留量的测定》标准, 采用乙腈对样品进行提取, 通过凝胶渗透色谱进行净化浓缩后, 用 GCMS 进行检测。本方法基质干扰小, 可有效的检测化妆品中的农药残留量。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX

1.2 分析条件

色谱柱: SH-Rxi-5Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序: 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_25 $^{\circ}\text{C}$ /min_150 $^{\circ}\text{C}$ _
3 $^{\circ}\text{C}$ /min_200 $^{\circ}\text{C}$ _8 $^{\circ}\text{C}$ /min_280 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

进样口温度: 260 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样

进样量: 1 μL

载气控制方式: 线速度, 51.9 cm/sec

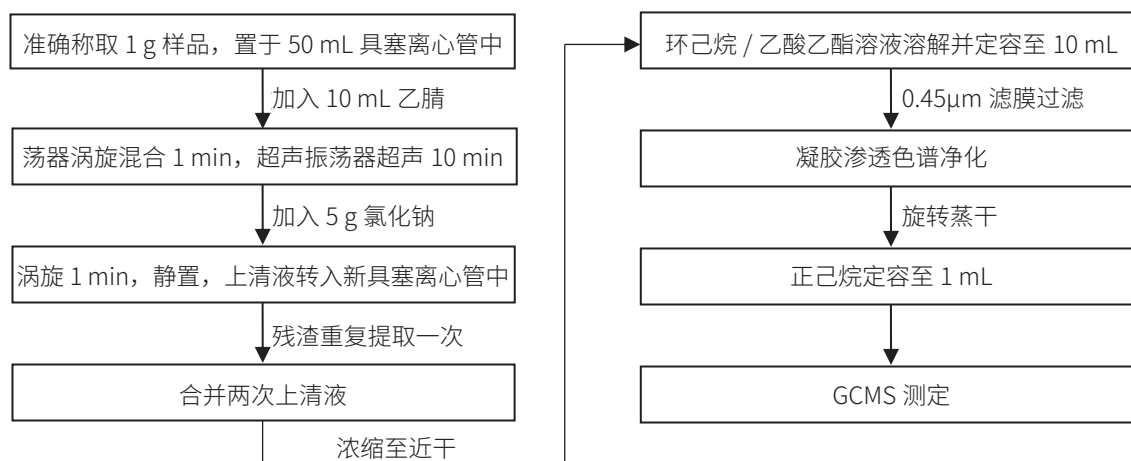
离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压: 调谐电压 +0.2 kV

采集模式: SIM, 参数见表 1

■ 样品前处理



■ 结果与讨论

3.1 标准溶液色谱图

35 种农药混标溶液色谱图如图 1 所示，各组分出峰时间及 SIM 参数见表 1。

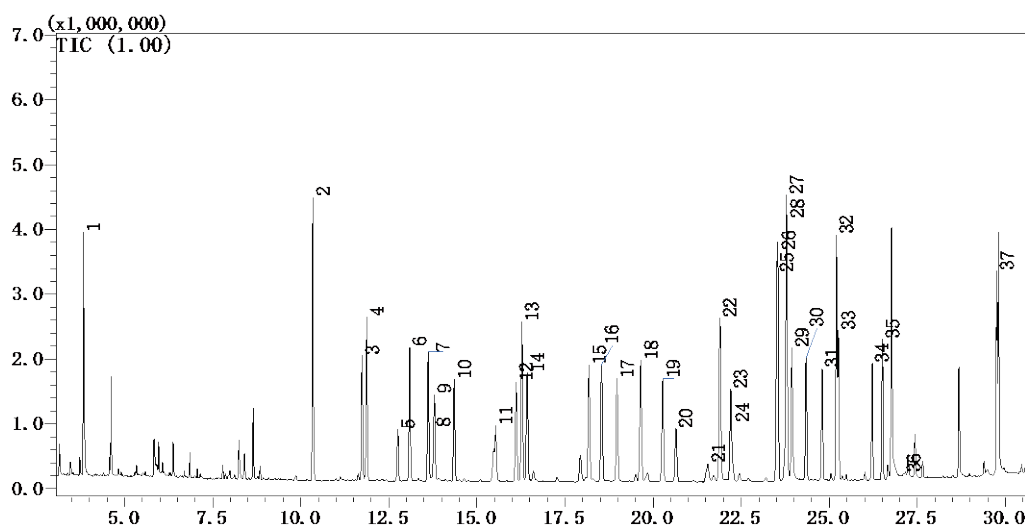


图 1 35 种农药混合标液色谱图

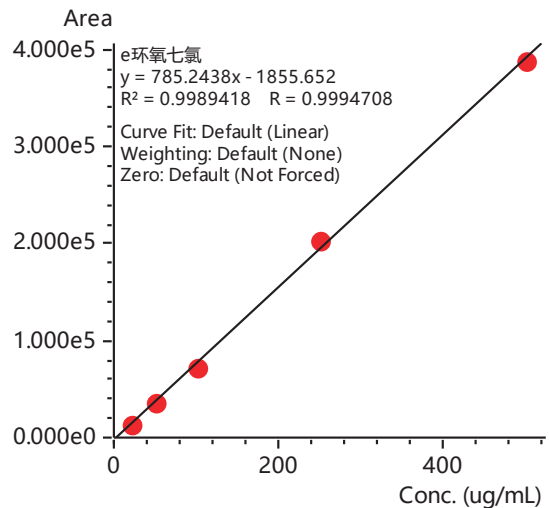
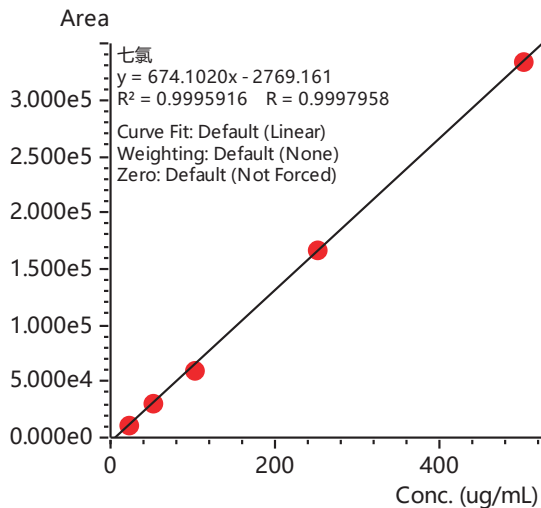
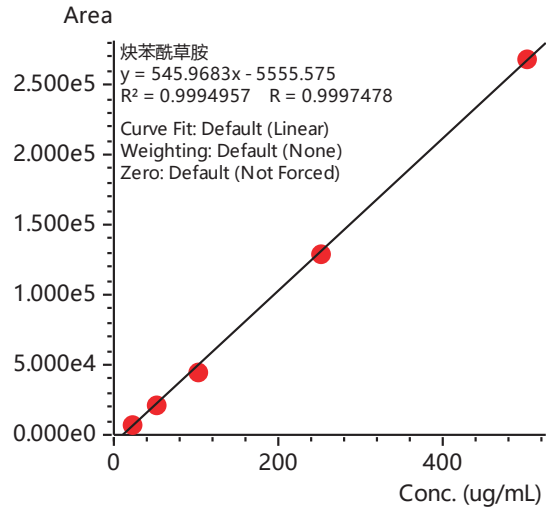
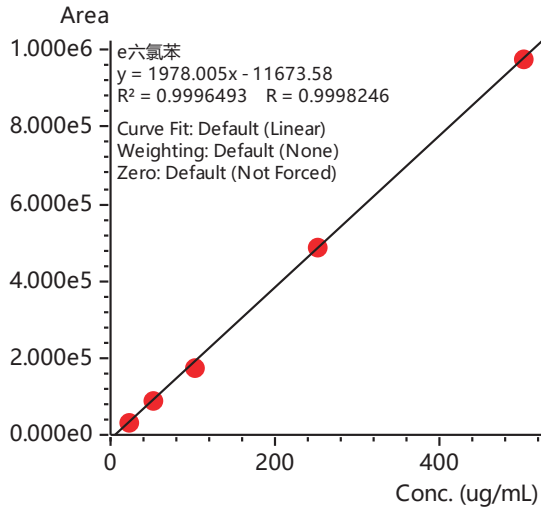
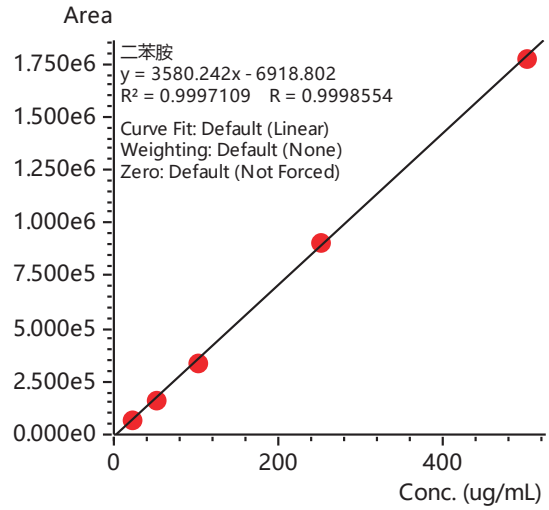
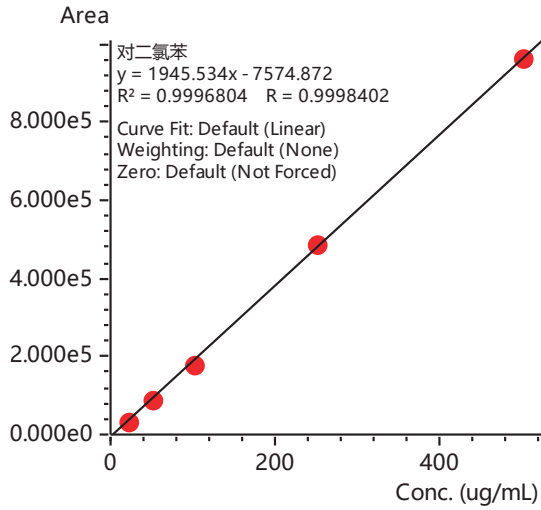
表 1 35 种农药组分保留时间及选择离子信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	对二氯苯	para-Dichlorobenzene	106-46-7	3.846	146	148、150
2	二苯胺	Diphenylamine	122-39-4	10.522	168	167、170
3	alpha- 六六六	α-BHC	319-84-6	11.920	183	181、219
4	e 六氯苯	Hexachlorobenzene	118-74-1	12.003	284	286、282
5	beta- 六六六	β-BHC	319-85-7	12.947	219	217、181

6	gamma- 六六六	γ -BHC	58-89-9	13.287	217	181、219
7	炔苯酰草胺	Propyzamide	23950-58-5	13.825	254	256、257
8	磷胺 -1	Phosphamidon	13171-21-6	13.990	127	138、264
9	百菌清	Chlorothalonil	1897-45-6	13.984	266	268、264
10	delta- 六六六	δ -BHC	319-86-8	14.560	219	181、217
11	磷胺 -2	Phosphamidon	13171-21-6	15.826	264	138、193
12	乙烯菌核利	δ -BHC	50471-44-8	16.342	285	287、212
13	甲草胺	Alachlor	15972-60-8	16.515	269	237、224
14	七氯	Heptachlor	76-44-8	16.639	272	274、276
15	艾氏剂	Aldrin	309-00-2	18.411	265	291、298
16	倍硫磷	Fenthion	55-38-9	18.815	278	280、279
17	三氯杀螨醇分解物	Dicofol(kelthane)	115-32-2	19.253	139	250、252
18	异艾氏剂	Isodrin	72-20-8	19.898	193	263、265
19	e 环氧七氯	Heptachloroepoxide	1024-57-3	20.532	353	351、355
20	乙菌利	Chlozolate	84332-86-5	20.949	331	259、188
21	氯丹 -1	Chlordane	57-74-9	21.828	373	377、375
22	o,p'-DDE	o,p'-DDE	3424-82-6	22.163	246	318、316
23	alpha- 硫丹	α -Endosulfan	959-98-8	22.454	339	241、265
24	氯丹 -2	Chlordane	57-74-9	22.502	373	377、375
25	狄氏剂	Dieldrin	60-57-1	23.721	277	380、279
26	p,p'-DDE	pp'-DDE	72-55-9	23.757	246	318、316
27	o,p'-DDD	o,p'-DDD	53-19-0	23.983	235	237、165
28	腈菌唑	Myclobutanid	88671-89-0	24.034	179	206、288
29	氟硅唑	Flusilazole	85509-19-9	24.159	233	206、234
30	异狄氏剂	Endrin	72-20-8	24.538	263	245、279
31	beta- 硫丹	β -Endosulfan	33213-65-9	24.997	241	265、339
32	p,p'-DDD	pp'-DDD	72-54-8	25.394	235	237、199
33	o,p'-DDT	o,p'-DDT	789-02-6	25.441	235	237、199
34	硫丹硫酸酯	Endosulfan sulfate	1031-07-8	26.392	272	229、239
35	p,p'-DDT	pp'-DDT	50-29-3	26.678	235	237、165
36	敌菌丹	Captafol	2425-6-1	27.378	150	151、80
37	氟苯嘧啶醇	Fenarimol	60168-88-9	29.920	139	219、251

3.2 标准曲线

用化妆品空白基质配制农药混合标准溶液，浓度分别为 20、50、100、250、500 $\mu\text{g/L}$ ，取 1 μL 进样。以农药浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，制作标准曲线。部分农药标准曲线如图 2 所示，各组标准曲线线性相关系数见表 2。



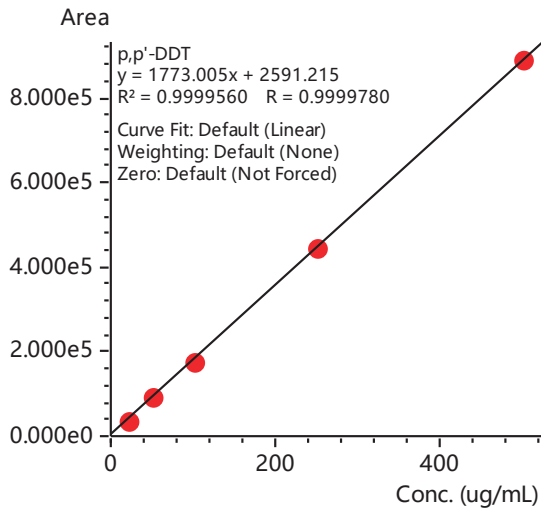
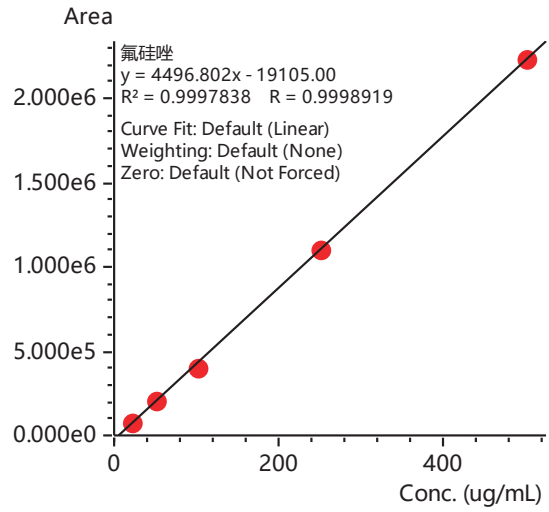
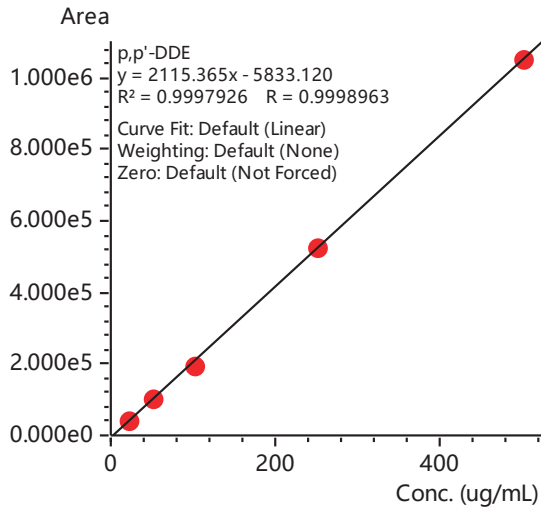
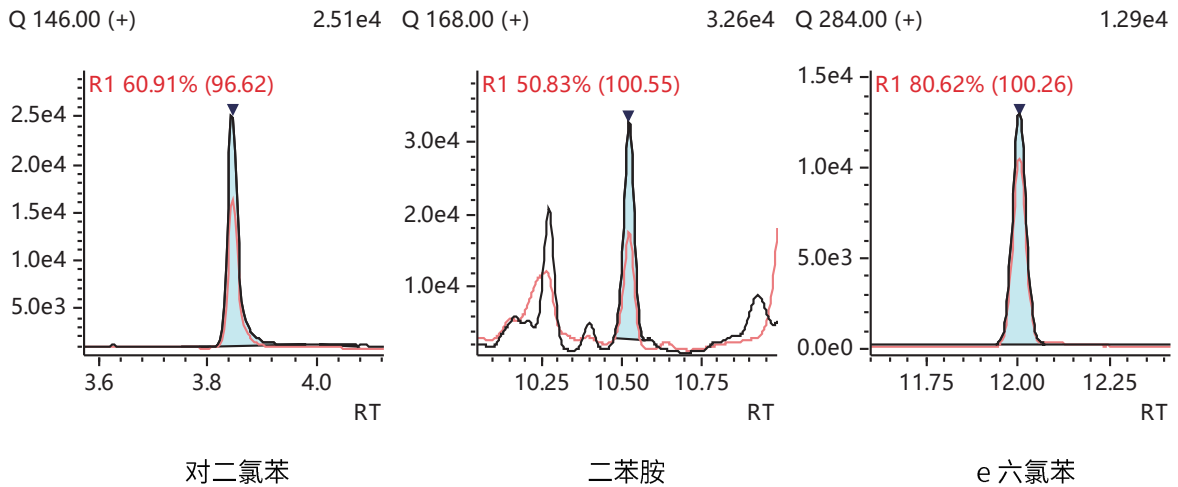


图2 部分农药标准曲线



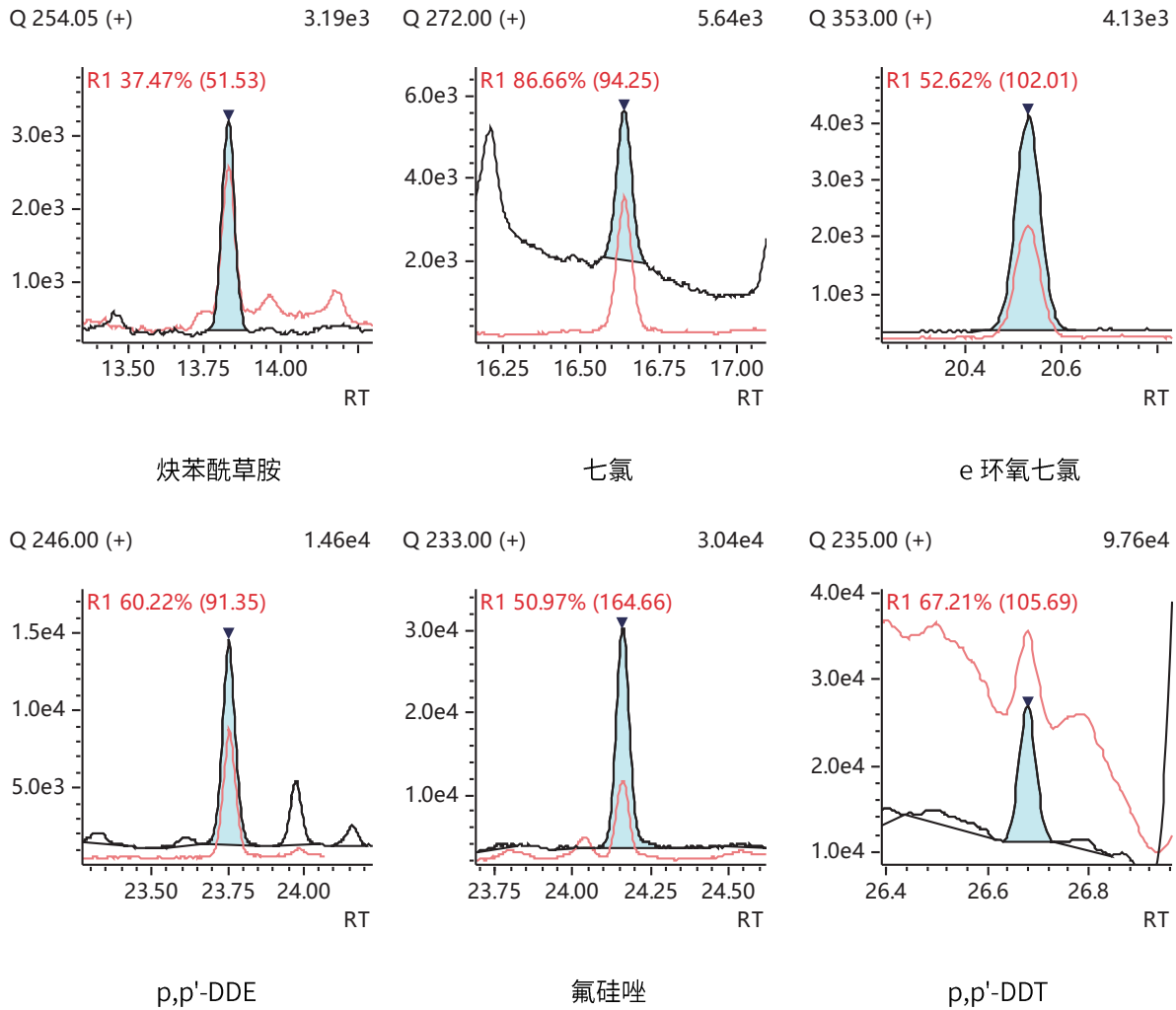


图3 部分农药质量色谱图 (浓度 20 $\mu\text{g/L}$)

表2 农药各组分标准曲线相关系数 (r)、检出限 (LOD)、峰面积 RSD (n=5)

No.	化合物名称	相关系数 (r)	检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	峰面积 RSD (% , n=5)
1	对二氯苯	0.9997	0.3	1.9
2	二苯胺	0.9999	2.7	2.4
3	alpha- 六六六	0.9998	3.5	3.1
4	e 六氯苯	0.9998	0.3	1.5
5	beta- 六六六	0.9999	1.7	2.0
6	gamma- 六六六	0.9998	2.6	4.0
7	炔苯酰草胺	0.9997	3.3	3.0
8	磷胺 -1	0.9967	4.5	1.7
9	磷胺 -2	0.9967	4.5	1.7
10	百菌清	0.9984	3.1	4.9
11	delta- 六六六	0.9998	4.7	2.9

12	乙烯菌核利	0.9999	6.0	1.5
13	甲草胺	0.9999	2.3	3.5
14	七氯	0.9998	3.7	2.5
15	艾氏剂	0.9999	6.0	2.7
16	倍硫磷	0.9997	2.5	5.0
17	三氯杀螨醇分解物	0.9999	3.0	4.1
18	异艾氏剂	0.9999	5.9	4.2
19	e 环氧七氯	0.9995	1.3	1.7
20	乙菌利	0.9983	2.7	3.8
21	氯丹 -1	0.9999	6.2	1.2
22	氯丹 -2	0.9999	6.2	1.2
23	o,p'-DDE	0.9998	3.8	0.7
24	alpha- 硫丹	0.9999	6.2	2.7
25	狄氏剂	0.9999	5.5	4.2
26	p,p'-DDE	0.9999	7.0	1.6
27	o,p'-DDD	0.9999	1.0	2.6
28	腈菌唑	0.9998	4.0	2.7
29	氟硅唑	0.9999	0.8	3.4
30	异狄氏剂	0.9999	4.5	4.6
31	beta- 硫丹	0.9999	6.3	4.3
32	p,p'-DDD	0.9998	2.4	3.8
33	o,p'-DDT	0.9999	6.1	0.7
34	硫丹硫酸酯	0.9996	2.5	1.8
35	p,p'-DDT	0.9999	4.9	3.1
36	敌菌丹	0.9969	3.1	1.9
37	氯苯嘧啶醇	0.9998	4.3	1.3

3.3 检出限及重复性

根据基质加标 20 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液的数据，计算各农药组分的方法检出限（3 倍噪声计算），取基质加标 20 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液连续 5 次进样，考察仪器的重复性，各组分检出限及重复性结果见表 2。

3.4 加标回收实验

平行取 2 份样品，往其中 1 份样品中添加适量的农药混合标准溶液，添加浓度为 50 $\mu\text{g/kg}$ ，按上述前处理步骤进行处理，取 1 μL 进样，考察方法的回收率，样品测定结果及添加回收结果如表 3 所示。

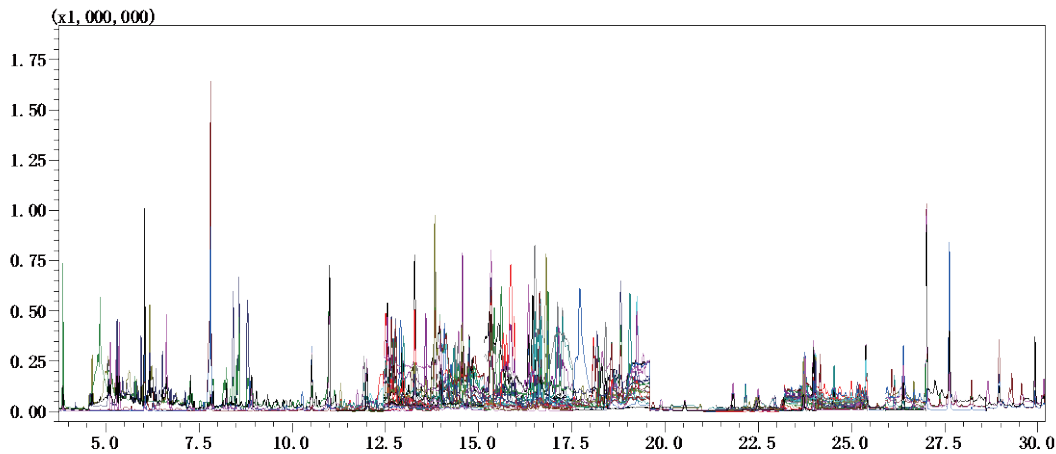


图 4 加标回收样品色谱图

表 3 加标回收结果

序号	化合物名称	空白值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	实测值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	添加量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (%)
1	对二氯苯	N.D.	42.043	50	84.1
2	二苯胺	N.D.	42.536	50	85.1
3	alpha- 六六六	N.D.	38.093	50	76.2
4	e 六氯苯	N.D.	37.793	50	75.6
5	beta- 六六六	N.D.	46.881	50	93.8
6	gamma- 六六六	N.D.	41.288	50	82.6
7	炔苯酰胺	N.D.	45.538	50	91.1
8	磷胺 -1	N.D.	49.519	50	99.0
9	磷胺 -2	N.D.	49.519	50	99.0
10	百菌清	N.D.	46.585	50	93.2
11	delta- 六六六	N.D.	44.375	50	88.8
12	乙烯菌核利	N.D.	40.580	50	81.2
13	甲草胺	N.D.	42.985	50	86.0
14	七氯	N.D.	43.405	50	86.8
15	艾氏剂	N.D.	41.414	50	82.8
16	倍硫磷	N.D.	44.046	50	88.1
17	三氯杀螨醇分解物	N.D.	43.803	50	87.6
18	异艾氏剂	N.D.	41.306	50	82.6
19	e 环氧七氯	N.D.	42.591	50	85.2
20	乙菌利	N.D.	49.462	50	98.9
21	氯丹 -1	N.D.	46.150	50	92.3
22	氯丹 -2	N.D.	46.150	50	92.3
23	o,p'-DDE	N.D.	41.219	50	82.4

24	alpha- 硫丹	N.D.	45.449	50	90.9
25	狄氏剂	N.D.	45.600	50	91.2
26	p,p'-DDE	N.D.	40.865	50	81.7
27	o,p'-DDD	N.D.	47.264	50	94.5
28	腈菌唑	N.D.	45.547	50	91.1
29	氟硅唑	N.D.	44.895	50	89.8
30	异狄氏剂	N.D.	41.417	50	82.8
31	beta- 硫丹	N.D.	44.843	50	89.7
32	p,p'-DDD	N.D.	45.960	50	91.9
33	o,p'-DDT	N.D.	42.551	50	85.1
34	硫丹硫酸酯	N.D.	48.899	50	97.8
35	p,p'-DDT	N.D.	36.877	50	73.8
36	敌菌丹	512.600	551.938	50	78.8
37	氯苯嘧啶醇	N.D.	43.458	50	86.9

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了化妆品中 35 种禁用农药的测定方法。空白基质加标在 20~500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，各组分校准曲线线性良好，线性相关系数均在 0.996 以上，方法回收率在 73.8 ~ 99.0% 之间，浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的基质加标样品连续 5 次进样，相对标准偏差均小于 5.0%，精密度良好。本方法采用凝胶渗透色谱对样品进行净化，可有效去除基质的干扰，能够准确的测定化妆品中的农药残留。

岛津应用云

