

GC-MS/MS 法测定乳油和可溶液剂型液体农药制剂中 3 种高风险吡咯烷酮类农药助剂

唐祥凯, 冯德建, 李怀平, 史谢飞, 许 洋, 陈 璐, 吴 微

(中国测试技术研究院, 茶叶标准与检测技术四川省重点实验室, 四川 成都 610021)

摘要:建立了气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法同时测定乳油和可溶液剂型液体农药制剂中 3 种高风险吡咯烷酮类农药助剂。农药制剂经甲醇稀释, 20 °C 下以 8 000 r/min 离心 5 min, 取上清液, 过 0.22 μm 滤膜后检测分析。采用 VF-WAXms 毛细管柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)分离, 多反应监测(MRM)模式测定, 外标法定量。结果表明, 3 种农药助剂在 1.0~40.0 mg/L 浓度范围内线性关系良好, 相关系数(R^2)均大于 0.999, 方法定量限为 3.1~6.8 mg/kg, 乳油型和可溶液剂型农药样品平均加标回收率分别为 98.2%~108.9% 和 98.1%~111.7%, 相对标准偏差分别为 0.4%~2.6% 和 0.4%~3.4% ($n=6$)。采用该方法检测市售 94 份乳油型和 27 份可溶液剂型农药制剂样品, 其中 6 份检出 *N*-甲基吡咯烷酮(含量范围 0.022%~11.328%), 2 份检出 2-吡咯烷酮(含量范围 0.018%~0.023%)。该方法具有操作简便、灵敏度高、准确度高等优点, 适用于同时测定乳油和可溶液剂型液体农药制剂中 3 种高风险吡咯烷酮类农药助剂。

关键词:农药制剂; 农药助剂; 吡咯烷酮; 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2021)02-0163-09

doi: 10.7538/zpxb.2020.0030

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Determination of Three High Risk Pyrrolidone Pesticide Adjuvants in EC and SL Pesticide Formulations by GC-MS/MS

TANG Xiang-kai, FENG De-jian, LI Huai-ping, SHI Xie-fei,

XU Yang, CHEN Lu, WU Wei

(Standard and Testing Technology of Tea Key Laboratory of Sichuan Province,
National Institute of Measurement and Testing Technology, Chengdu 610021, China)

Abstract: A method based on gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was developed for the simultaneous determination of three high risk pyrrolidone pesticide adjuvants in emulsifiable concentrate (EC) and soluble concentrate (SL) pesticide formulations. After diluting with methanol, the pesticide formulation was centrifuged at 8 000 r/min for 5 min at 20 °C, and the supernatant was filtered through 0.22

收稿日期: 2020-03-10; 修回日期: 2020-06-04

基金项目: 四川省中央引导地方科技发展专项(2020ZYD044); 四川省重点研发项目(2020YFN0003); 四川省应用基础研究项目(2018JY0178)资助

作者简介: 唐祥凯(1986—), 男(汉族), 四川成都人, 助理研究员, 从事测试技术与标准研究。E-mail: 460427982@qq.com

通信作者: 李怀平(1982—), 男(汉族), 四川成都人, 副研究员, 从事测试技术与标准研究。E-mail: windowshap@163.com

μm membrane. After separation on a VF-WAXms column, the analytes were detected by GC-MS/MS at multiple reaction monitoring (MRM) mode and quantified using the external standard method. Good linearities were obtained for the three pyrrolidone pesticide adjuvants in the linear range of 1.0-40.0 mg/L with the correlation coefficients (R^2) larger than 0.999. The limits of quantitation (LOQs) were 3.1-6.8 mg/kg. The average recoveries in EC and SL samples were 98.2%-108.9% and 98.1%-111.7%, and the relative standard deviations (RSDs, $n=6$) were 0.4%-2.6% and 0.4%-3.4%, respectively. 94 samples of EC and 27 samples of SL pesticide formulations sold in the market were detected. *N*-methyl pyrrolidone was detected in 6 samples with the contents ranging from 0.022% to 11.328%, and 2-pyrrolidone was detected in 2 samples with the contents ranging from 0.018% to 0.023%. This method has certain advantages, such as simpler operation, higher sensitivity, and better accuracy, which is suitable for the simultaneous determination of three pyrrolidone pesticide adjuvants in EC and SL pesticide formulations.

Key words: pesticide formulations; pesticide adjuvants; pyrrolidone; gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS)

吡咯烷酮类有机溶剂,如 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、1-乙基-2-吡咯烷酮(NEP)和 2-吡咯烷酮(PYR)等溶解性好、热稳定性和化学稳定性均佳,且具有黏度低、无腐蚀、挥发性低和可生物降解等优点,被广泛应用于锂电、医药、农药、颜料、清洗剂、绝缘材料等行业^[1-3]。在液体型农药制剂生产中,吡咯烷酮类有机溶剂主要用作溶剂或助溶剂,根据农药剂型及有效成分的不同,含量在 1%~99%之间不等^[4-5]。已有研究表明^[6-7],吡咯烷酮类农药助剂具有致癌性、致畸性、致突变性、干扰内分泌、繁殖损伤等风险,鉴于此,各个国家对吡咯烷酮类农药助剂制定了严格的管理规定或标准。2014 年,美国环保署(EPA)将 NEP 从可使用农药助剂清单(即正面助剂清单)中删除^[8];2012 年,西班牙公布的植物保护产品中将 NMP、NEP、PYR 列入不可接受的助剂名单^[9];印尼规定家用农药中 NMP 含量不得大于 25 mg/kg^[10]。我国农药助剂管理工作起步较晚,2015 年 7 月,原农业部农药检定所发布了《农药助剂禁限用名单》的征求意见稿,拟规定农药制剂中 NMP、NEP、PYR 含量不得超过 5%,但至今未正式出台。这些有害助剂在农药施用过程中全部进入环境,并长时间残留在大气圈、水圈等循环系统中,不仅污染环境,而且危害人畜安全,其毒害作用不低于甚至远大于农药有效成分本身^[11]。

目前,对于农药制剂中吡咯烷酮类助剂的检测仅有气相色谱-质谱联用法^[3,12-13],未见采用气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)法同时测定 NMP、NEP、PYR 3 种农药助剂的报道。与传统的单四极杆质谱相比,串联质谱的多反应监测(MRM)模式具有更强的抗基质干扰能力和定性、定量准确性,且灵敏度更高,适合复杂基质样品的成分分析。

本研究选取具有代表性的乳油和可溶液剂型农药制剂为研究对象,拟建立 GC-MS/MS 法同时测定乳油和可溶液剂型液体农药制剂中 3 种高风险吡咯烷酮类农药助剂,并考察方法的溶剂效应、基质效应、准确度和精密度,旨用于实际农药制剂样品的分析。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

7890B-7000C 型气相色谱-串联质谱联用仪(配有电子轰击源(EI),G4567A 自动进样器和 Mass Hunter 工作站)、VF-WAXms 毛细管色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm):美国 Agilent 公司产品;5810R 型高速冷冻离心机:德国 Eppendorf 公司产品;BP 211D 型电子天平:德国 Sartorius 公司产品。

1.2 材料与试剂

甲醇:色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司产

品;*N*-甲基吡咯烷酮:分析纯,成都市科隆化学制品有限公司产品;1-乙基-2-吡咯烷酮:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品;2-吡咯烷酮:分析纯,成都市科龙化工试剂厂产品。

联苯菊酯(25 g/L 乳油)、啉虫脒(5%乳油)、高效氯氟氰菊酯(2.5%乳油)、氟啉脒(50 g/L 乳油)、丁子香酚(0.3%可溶液剂)、桉油精(5%可溶液剂)、藜芦碱(0.5%可溶液剂)、春雷霉素(2%可溶液剂)等市售农药制剂样品:购自四川农业高新技术产品综合市场。

对照品单标储备溶液的配制:分别称取9.64 mg *N*-甲基吡咯烷酮,9.48 mg 1-乙基-2-吡咯烷酮和9.32 mg 2-吡咯烷酮于10 mL容量瓶中,以甲醇为溶剂,配制成对照品单标储备溶液,于4℃避光保存。

对照品混合标准储备溶液的配制:准确称取适量*N*-甲基吡咯烷酮、1-乙基-2-吡咯烷酮和2-吡咯烷酮(精确至0.01 mg)于100 mL容量瓶中,以甲醇为溶剂,配制成5 000 mg/L对照品混合标准储备溶液,4℃避光保存。

对照品混合标准工作溶液的配制:精确吸取适量对照品混合标准储备溶液,以甲醇为溶剂,配制成不同质量浓度的系列标准工作溶液,

现配现用。

1.3 样品前处理

称取0.1 g 农药制剂样品(精确至0.000 1 g)于10 mL容量瓶中,加入5 mL 甲醇溶液,涡旋振荡提取2 min,用甲醇定容至刻度,混匀,吸取5 mL 提取液,于20℃下以8 000 r/min离心5 min,取上清液,过0.22 μm 尼龙滤膜,待GC-MS/MS分析。提取时,根据样品中农药助剂的含量适当调整提取溶剂用量。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 Agilent VF-WAXms 毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:60℃保持2 min,以10℃/min升温至150℃,再以25℃/min升温至230℃,保持25 min;进样口温度230℃,分流进样(分流比50:1),进样量1 μL;载气:氦气(≥99.999%),恒流模式,流速1.0 mL/min。

1.4.2 质谱条件 电子轰击离子源,电子能量70 eV;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;传输线温度230℃;碰撞气:氮气(≥99.999%),流速1.5 mL/min;淬灭气:氦气(≥99.999%),流速2.25 mL/min;溶剂延迟10.0 min;多反应监测(MRM)模式。3种农药助剂的保留时间和特征离子列于表1。

表1 3种吡咯烷酮类农药助剂名称、CAS号、GC-MS/MS参数

Table 1 Chemical abstract service (CAS) numbers and GC-MS/MS parameters of three pyrrolidone pesticide adjuvants

化合物 Compound	CAS number	保留时间 <i>t</i> _R /min	母离子 Precursor ion (<i>m/z</i>)	子离子 Product ion (<i>m/z</i>)	碰撞能量 Collision energy/eV
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮	872-50-4	14.780	99.1	98.1*	5
			99.1	44.1	15
1-乙基-2-吡咯烷酮	2687-91-4	15.010	113.1	98.1*	5
			98.1	70.0	5
2-吡咯烷酮	616-45-5	17.579	85.1	84.0*	5
			85.1	42.1	10

注:*表示定量离子对

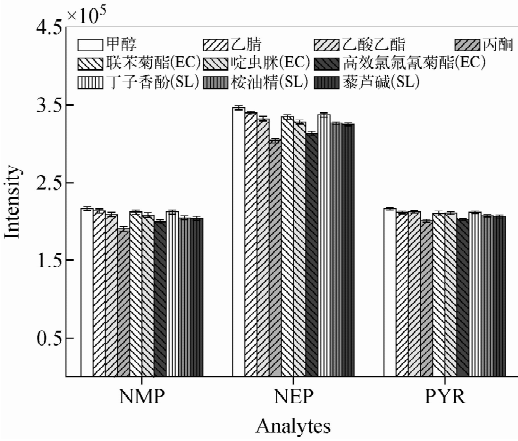
2 结果与讨论

2.1 溶剂选择

由于农药制剂中含有的有效成分等其他物质会对农药助剂成分的分离和检测造成一定干

扰,因此在检测农药助剂时,样品需溶解和稀释后才能进行分析。助剂分析常用的溶剂有甲醇^[13-14]、乙腈^[15-16]、丙酮^[12,17]和乙酸乙酯^[18-19]等,本实验分别用4种溶剂配制20.0 mg/L混合

标准溶液,在同一条件下进行 6 次重复测定,通过对比目标化合物在相同浓度下的响应值以考察溶剂效应,结果示于图 1。由图 1 可知,采用甲醇配制标准溶液时,3 种助剂响应值最高。综合考虑提取溶剂的溶解性、挥发性、毒性以及与目标物的分离度后,最终选择甲醇作为提取和稀释溶剂。



注:EC 表示乳油;SL 表示可溶液剂

图 1 溶剂效应和基质效应
对吡咯烷酮响应值的影响 (n=6)

Fig. 1 Effect of solvent and matrix effect
on the peak of pyrrolidones (n=6)

2.2 基质效应考察

分别以联苯菊酯(25 g/L 乳油)、吡虫啉(5%乳油)、高效氯氟氰菊酯(2.5%乳油)3 种乳油型基质空白溶液,丁子香酚(0.3%可溶液剂)、桉油精(5%可溶液剂)、藜芦碱(0.5%可溶液剂)3 种可溶液剂型基质空白溶液配制成 20.0 mg/L 混合标准溶液,在同一条件下对上述混合标准溶液进行 6 次重复测定,对比目标化合物在相同浓度下的响应值,考察基质效应对 3 种吡咯烷酮类农药助剂测定的影响,结果示于图 1。由图 1 可知,采用空白基质溶液配制的混合标准溶液对吡咯烷酮有轻微的抑制作用,且同剂型和不同剂型样品间的结果差异较小。在实际样品测定中,采用溶剂直接配制标准曲线,在满足回收率要求的前提下,可进一步减少前处理步骤,使方法更加简便、快速,可操作性更强。

2.3 色谱、质谱条件的优化

农药助剂分析中常用的色谱柱有弱极性的

HP-5MS 柱^[20-21],中等极性的 DB-624 柱^[22]和 VF-1701ms 柱^[13,17],强极性的 VF-WAXms 柱^[12],本实验逐一进行考察。结果表明,当使用弱极性的 HP-5MS 柱时,因吡咯烷酮极性较强,导致目标化合物出峰时间过早,化合物分离不完全;使用中等极性的 DB-624 柱时,2-吡咯烷酮和 1-乙基-2-吡咯烷酮不能有效分离,且 2-吡咯烷酮保留性质不佳,峰拖尾严重;VF-1701ms 柱和 VF-WAXms 柱分离效果较好,3 种目标化合物均能实现完全分离,且 VF-WAXms 柱在分流模式下峰形尖锐对称。因此本实验选择 VF-WAXms 柱作为分析柱。

对 3 种吡咯烷酮类农药助剂进行质谱全扫描,选择 3~4 个特征离子作为母离子,在 10 eV 碰撞能下进行产物离子扫描,选择碎片强度较大的二级碎片离子组成离子对,利用仪器的自动优化 MRM 功能确定定量和定性离子对以及最优碰撞能量,3 种农药助剂的色谱、质谱参数列于表 1,典型的 MRM 色谱图示于图 2。

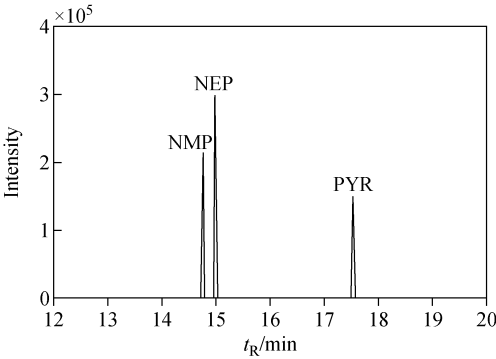


图 2 3 种吡咯烷酮类农药助剂典型的 MRM 色谱图
Fig. 2 Typical MRM chromatogram of
three pyrrolidone pesticide adjuvants

2.4 线性关系和定量限

配制 1.0~40.0 mg/L 的系列混合标准溶液,按 1.4 节条件分析,以各农药助剂的定量离子对峰面积 y 与对应的质量浓度 x(mg/L)绘制标准工作曲线,结果列于表 2。由表 2 可知,3 种农药助剂在 1.0~40.0 mg/L 范围内线性关系良好,相关系数(R²)均大于 0.999。以信噪比约为 10 时,空白样品添加浓度计算方法的定量限为 3.1~6.8 mg/kg,远低

于《农药助剂禁限用名单》(征求意见稿)的限量要求($\leq 5\%$),可满足乳油和可溶液剂型液体农药制剂中3种吡咯烷酮类农药助剂含量的测定和监管要求。

2.5 准确度和精密度

分别称取24份0.1 g 啉虫脒(5%乳油)和丁子香酚(0.3%可溶液剂)样品(精确至0.000 1 g)于10 mL容量瓶中,添加1.0 mL NMP、NEP和PYR浓度分别为0.31、0.33、0.68 mg/L的对照品混合标准使用液(LOQ水平添加),添加0.5 mL(0.05%水平添加)、1.0 mL(0.1%水平添加)、2.0 mL(0.2%水平添加)NMP、NEP和PYR浓度为100.0 mg/L的对照品混合标准使用液,每个水平重复测定6次,3种吡咯烷酮类农药助剂LOQ水平添加色谱图示于图3,准确度和精密度结果列于表3。由表3可知,3种农药助剂在啉虫脒(5%乳油)样品中加标回收率为98.2%~108.9%,相对标准偏差为0.4%~2.6%,在丁子香酚(0.3%可溶液剂)样品中加标回收率为98.1%~

111.7%,相对标准偏差为0.4%~3.4%,能够满足乳油和可溶液剂型液体农药制剂中助剂常量分析水平的准确度和精密度要求。

2.6 与文献报道检测方法的比较

农药制剂样品基质较复杂,需进行前处理以减少基质干扰。已有文献^[3,12-13]报道采用固相萃取小柱净化消除部分干扰物和不净化直接将样品稀释后分析的方法,在进行定量分析时,有采用溶剂直接配制标准曲线^[3,12]和空白基质溶液配制标准曲线法^[13]。将本研究与已报道的检测方法进行比较,选取氟啉脒(50 g/L乳油)和春雷霉素(2%可溶液剂)样品,分别按照文献报道方法和本方法进行测定,考察0.05%、0.1%、0.2%质量浓度添加回收率和相对标准偏差,结果列于表4。由表4可知,4种检测方法在3个质量浓度加标情况下的回收率为88.3%~110.2%,相对标准偏差为0.4%~7.7%,均能满足农药制剂中助剂常量分析水平的回收率要求。但本方法采用样品直接稀释进样,溶剂标准曲线定量分析,操作更简便,且灵敏度、准确度和精密度均优于文献报道方法。

表2 3种吡咯烷酮类农药助剂的线性范围、线性方程、相关系数和定量限
Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients and limits of quantification of the three pyrrolidone pesticide adjvants

化合物 Compound	线性范围 Linear range/ (mg/L)	线性方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	定量限 LOQ/ (mg/kg)
N-甲基吡咯烷酮	1.0~40.0	$y=9834.4x+1603.6$	0.9999	3.1
1-乙基-2-吡咯烷酮	1.0~40.0	$y=15445.0x+4801.9$	0.9999	3.3
2-吡咯烷酮	1.0~40.0	$y=10172.4x+1568.9$	0.9999	6.8

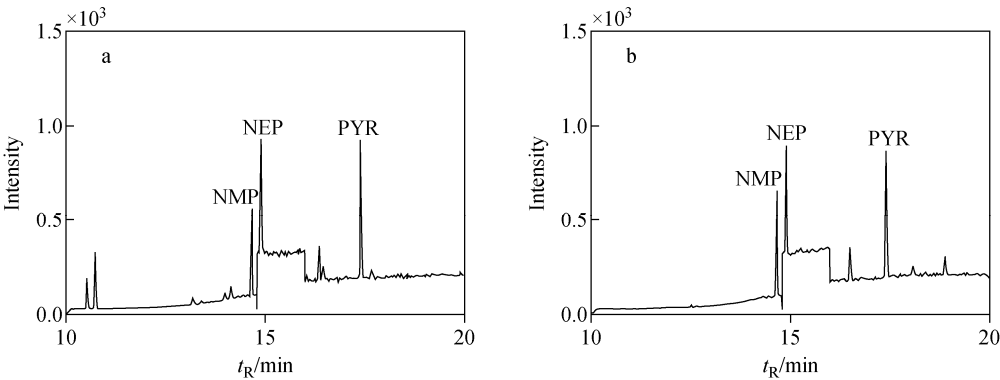


图3 3种吡咯烷酮类农药助剂在乳油型(a)和可溶液剂型(b)样品中LOQ水平添加色谱图
Fig. 3 Chromatograms of LOQ levels of three pyrrolidone pesticide added in EC (a) and SL (b) samples

表 3 3 种吡咯烷酮类农药助剂在乳油型和可溶液剂型样品中回收率和精密度

Table 3 Recoveries and RSDs for the three pyrrolidone pesticide adjuvants in EC and SL samples

化合物 Compound	回收率(相对标准偏差) Recovery/% (RSD/%)							
	乳油 EC				可溶液剂 SL			
	LOQ 添加	0.05%添加	0.1%添加	0.2%添加	LOQ 添加	0.05%添加	0.1%添加	0.2%添加
	LOQ add	0.05% add	0.1% add	0.2% add	LOQ add	0.05% add	0.1% add	0.2% add
N-甲基吡咯烷酮	108.9(2.6)	99.0(1.4)	100.1(1.9)	101.3(0.7)	111.7(3.4)	98.1(2.1)	99.8(1.9)	101.5(0.5)
1-乙基-2-吡咯烷酮	105.8(1.7)	98.2(0.8)	98.4(1.7)	99.8(0.4)	103.8(2.9)	98.6(2.4)	99.3(2.1)	98.2(0.4)
2-吡咯烷酮	101.4(1.8)	99.1(1.1)	99.8(0.6)	101.2(1.4)	100.3(2.4)	99.9(1.4)	100.7(1.2)	101.1(1.4)

表 4 4 种测试方法的样品测试结果、加标回收率及相对标准偏差

Table 4 Sample results, recoveries and RSDs of four methods

样品 Sample	方法 Method	化合物 Compound	含量 Content/%	相对 标准 偏差 RSD/ %	0.05%添加 0.05% add		0.1%添加 0.1% add		0.2%添加 0.2% add	
					回收率	相对标 准偏差	回收率	相对标 准偏差	回收率	相对标 准偏差
					Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
氟啶脲 (50 g/L 乳油)	a ^[3]	NMP	0.109	3.2	101.2	6.7	97.8	3.3	95.7	4.7
		NEP	—	—	102.6	3.2	95.4	4.1	94.3	1.8
		PYR	—	—	101.3	3.5	92.7	1.8	91.7	3.5
	b ^[13]	NMP	0.120	2.7	103.4	1.7	106.3	3.5	103.7	3.5
		NEP	—	—	105.2	1.9	102.1	1.7	102.6	4.2
		PYR	—	—	108.2	2.5	103.1	4.9	103.9	2.7
	c ^[12]	NMP	0.104	2.8	96.2	5.5	90.1	3.4	89.8	3.8
		NEP	—	—	99.8	6.9	95.8	4.8	93.2	3.2
		PYR	—	—	94.9	4.4	89.5	3.2	88.3	1.9
	本方法	NMP	0.115	1.3	100.3	1.8	100.1	0.8	99.7	0.6
		NEP	—	—	99.2	1.5	98.9	0.5	98.4	0.5
		PYR	—	—	99.4	0.4	100.9	0.7	99.7	0.9
春雷霉素 (2%可 溶液剂)	a ^[3]	NMP	—	—	103.4	7.7	93.1	3.6	94.5	3.2
		NEP	—	—	105.3	6.4	94.2	3.1	91.7	2.1
		PYR	0.020	2.1	102.4	5.8	95.5	2.4	90.0	1.9
	b ^[13]	NMP	—	—	110.2	3.3	106.4	3.0	102.3	2.5
		NEP	—	—	105.6	1.7	101.5	2.7	103.3	2.0
		PYR	0.022	1.8	108.1	1.9	104.4	1.9	104.6	3.1
	c ^[12]	NMP	—	—	99.8	4.4	95.8	1.1	92.1	1.8
		NEP	—	—	101.1	3.2	94.3	2.5	90.3	1.2
		PYR	0.016	3.0	95.9	3.4	91.2	3.4	89.7	2.3
	本方法	NMP	—	—	101.1	1.5	99.2	1.1	98.8	0.8
		NEP	—	—	99.4	0.4	100.6	0.5	98.6	1.4
		PYR	0.018	1.4	99.7	1.1	100.1	1.2	99.1	0.9

注:方法 a. SPE 净化,GC-MS 溶剂标准曲线定量分析;方法 b. 直接稀释,GC-MS 基质标准曲线定量分析;方法 c. 直接稀释,GC-MS 溶剂标准曲线定量分析

2.7 实际样品检测

采用本方法检测市场上的94份乳油型和27份可溶液剂型农药制剂样品中的3种吡咯烷酮类农药助剂,结果列于表5。由表5可知,6份乳油型农药制剂检出N-甲基吡咯烷酮,含量为0.022%~11.328%,1份乳油型和1份可溶液剂型农药制剂检出2-吡咯烷酮,含量为0.018%~0.023%。其中,咪鲜胺(450 g/L乳油)样品N-甲基吡咯烷酮含量为11.328%,已超过《农药助剂禁限用名单》(征求意见稿)相关限量要求(≤5%),存在一定风险,应引起相关管理部门重视。

表5 至少检出1种吡咯烷酮类农药助剂的农药制剂样品的检测结果

Table 5 Results for pesticide formulations revealed at least one of the three pyrrolidone pesticide adjuvants

样品 Sample	剂型 Type	含量 Content/%	
		N-甲基吡咯烷酮 NMP	2-吡咯烷酮 PYR
三氯杀螨醇	EC	0.022	—
阿维·高氯	EC	4.835	—
氟啶脲	EC	0.115	—
阿维菌素	EC	0.359	—
咪鲜胺	EC	11.328	0.023
哒螨灵	EC	0.032	—
春雷霉素	SL	—	0.018

3 结论

本文建立了气相色谱-串联质谱法检测乳油和可溶液剂型液体农药制剂中3种高风险吡咯烷酮类农药助剂。与文献报道的检测方法相比,本方法的抗基质干扰能力更强、定性定量分析更准确、灵敏度更高。采用直接稀释进样,溶剂标准曲线定量,简化了操作步骤,增加了方法的灵敏性、准确性和适用性,能够满足乳油和可溶液剂型液体农药制剂中3种高风险吡咯烷酮类农药助剂同时测定的需要。

参考文献:

[1] 刘美,刘金东,盖钰垚,樊康,赵德智,李雯祺,王德慧. N-甲基吡咯烷酮(NMP)在石油化工中的应用进展[J]. 应用化工,2017,46(5):991-994.

LIU Mei, LIU Jindong, GAI Yuyao, FAN Kang, ZHAO Dezhi, LI Wenqi, WANG Dehui. Advances in development and petrochemical industrial applications of N-methyl pyrrolidone[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(5): 991-994(in Chinese).

[2] 欧玉静,王晓梅,李春雷,朱亚龙. N-甲基吡咯烷酮的应用进展[J]. 化工新型材料,2017,45(8): 270-272.

OU Yujing, WANG Xiaomei, LI Chunlei, ZHU Yalong. Progress on application of N-methyl-2-pyrrolidone[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(8): 270-272(in Chinese).

[3] 李辉. 邻苯二甲酸酯类和吡咯烷酮类高风险农药助剂的检测方法研究[D]. 北京:中国农业科学院,2018.

[4] 卜元卿,王咎畅,智勇,王金燕,单正军. 农药制剂中助剂使用状况调研及风险分析[J]. 农药, 2014,53(12):932-936.

BU Yuanqing, WANG Zanchang, ZHI Yong, WANG Jinyan, SHAN Zhengjun. Investigation and risk analysis of pesticide inert ingredients in pesticide products[J]. Agrochemicals, 2014, 53(12): 932-936(in Chinese).

[5] 姜锦林,单正军,程艳,周军英,卜元卿. 常用农药助剂类产品对水生生物效应研究进展[J]. 生态毒理学报,2017,12(4):45-58.

JIANG Jinlin, SHAN Zhengjun, CHENG Yan, ZHOU Junying, BU Yuanqing. Advances in ecotoxicological effects of common pesticide adjuvants on aquatic organisms[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(4): 45-58(in Chinese).

[6] 李根容,余文琴,肖昭竞,龚迎昆,陆嘉莉,王剑松. 高危农药助剂的危害及残留检测研究现状[J]. 农药,2019,58(1):11-15.

LI Genrong, YU Wenqin, XIAO Zhaojing, GONG Yingkun, LU Jiali, WANG Jiansong. Research status of toxicity and residual detection of high-risk pesticide adjuvants[J]. Agrochemicals, 2019, 58(1): 11-15(in Chinese).

[7] 余文琴,李根容,肖昭竞,代政华,张丽妮. 几种农药助剂在食品中的残留检测方法研究进展[J]. 分析试验室,2019,38(8):999-1 003.

YU Wenqin, LI Genrong, XIAO Zhaojing, DAI Zhenghua, ZHANG Lini. Advances in detection of several pesticide adjuvants residues in food[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019,

- 38(8): 999-1 003(in Chinese).
- [8] 王以燕,赵永辉,冷阳,张宗俭,巨育红,华乃震,张一宾. 美国助剂清单删除 72 种物质对我国农药管理的影响[J]. 世界农药, 2017, 39(3): 39-44.
WANG Yiyang, ZHAO Yonghui, LENG Yang, ZHANG Zongjian, JU Yuhong, HUA Naizhen, ZHANG Yibin. 72 chemical substances removed from the currently approved inert ingredient list of US EPA and the impact to pesticide inert management in China[J]. World Pesticides, 2017, 39(3): 39-44(in Chinese).
- [9] 王以燕,赵永辉,吴志凤,叶纪明. 境外农药产品中禁限用的助剂及相关杂质名单(二)—西班牙和德国禁限用物质[J]. 世界农药, 2014, 36(3): 42-45.
WANG Yiyang, ZHAO Yonghui, WU Zhifeng, YE Jiming. List of unacceptable co-formulants in overseas pesticide products and relevant impurities II [J]. World Pesticides, 2014, 36(3): 42-45 (in Chinese).
- [10] 王霞. 全球各地区农药助剂管理情况[J]. 今日农药, 2017(12): 32-35.
WANG Xia. Management of pesticide additives in different regions of the world[J]. Agrochemicals Today, 2017(12): 32-35(in Chinese).
- [11] 孔祥吉,卜元卿,郭欣妍,单正军. 不同农药助剂的初级生物降解性研究[J]. 日用化学工业, 2016, 46(9): 511-518.
KONG Xiangji, BU Yuanqing, GUO Xinyan, SHAN Zhengjun. Study on primary biodegradability of different pesticide adjuvants[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2016, 46(9): 511-518(in Chinese).
- [12] 余文琴,李根容,肖昭亮,张丽妮. GC-MS 检测农药制剂中 42 种拟禁限用有害农药助剂[J]. 农药, 2019, 58(11): 819-823.
YU Wenqin, LI Genrong, XIAO Zhaojing, ZHANG Lini. Determination of 42 forbidden and Limiting pesticide adjuvants in pesticide formulations by GC-MS[J]. Agrochemicals, 2019, 58(11): 819-823(in Chinese).
- [13] 唐祥凯,冯德建,史谢飞,李怀平. 气相色谱-质谱联用法测定农药制剂中 29 种助剂[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1 221-1 227.
TANG Xiangkai, FENG Dejian, SHI Xiefei, LI Huaiping. Determination of 29 adjuvants in pesticide formulations by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(11): 1 221-1 227(in Chinese).
- [14] 江泽军,曹晓林,李辉,张婵,金芬,余永新,王静. 液体农药制剂中烷基酚及其聚氧乙烯类助剂的高效液相色谱分析[J]. 农药学学报, 2017, 19(2): 245-253.
JIANG Zejun, CAO Xiaolin, LI Hui, ZHANG Chan, JIN Fen, SHE Yongxin, WANG Jing. Determination of alkylphenols and their ethoxylates in liquid pesticide formulations by high-performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2017, 19(2): 245-253(in Chinese).
- [15] 杜章留,潘波,张庆忠,李正,刘迎,姜蕾,林勇. 农药助剂及其降解产物壬基酚在生姜及土壤中的残留检测[J]. 农药, 2015, 54(5): 356-359.
DU Zhangliu, PAN Bo, ZHANG Qingzhong, LI Zheng, LIU Ying, JIANG Lei, LIN Yong. Analysis of pesticide adjuvants and its degradation products nonylphenol residues in soil and ginger [J]. Agrochemicals, 2015, 54(5): 356-359 (in Chinese).
- [16] 林琴,周利,张新忠,楼正云,罗逢健,陈宗懋. 气相色谱-质谱联用检测农药制剂中 8 种有机溶剂类助剂的含量及市场样品筛查[J]. 农药学学报, 2019, 21(1): 119-124.
LIN Qin, ZHOU Li, ZHANG Xinzhong, LOU Zhengyun, LUO Fengjian, CHEN Zongmao. Analytical method and sample screening of 8 organic solvent adjuvants in pesticide formulations using gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2019, 21(1): 119-124(in Chinese).
- [17] 唐祥凯,冯德建,史谢飞,李怀平,谭和平. 农药制剂中 39 种有机溶剂的气相色谱-质谱测定方法研究[J]. 中国测试, 2017, 43(2): 42-46.
TANG Xiangkai, FENG Dejian, SHI Xiefei, LI Huaiping, TAN Heping. Study on the determination of 39 kinds of organic solvents in pesticide products by GC-MS[J]. China Measurement & Test, 2017, 43(2): 42-46(in Chinese).
- [18] LI H, JIANG Z J, CAO X L, SU H, SHAO H, JIN F, ZHENG L F, Abd EI-Aty A M, WANG J. SPE/GC-MS Determination of 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, and N-ethyl-2-pyrrolidone in liquid pesticide formulations[J]. Chrom-

- atographia, 2018, 81(2): 359-364.
- [19] 王成云,张伟亚,李丽霞,沈雅蕾,林君峰,谢堂堂,褚乃清. 气相色谱/质谱测定皮革及其制品中乙二醇醚类有机溶剂的残留量[J]. 色谱, 2014, 32(8): 890-896.
- WANG Chengyun, ZHANG Weiya, LI Lixia, SHEN Yalei, LIN Junfeng, XIE Tangtang, CHU Naiqing. Determination of residual glycol ethers in leather and leather products by gas chromatography/mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, 32(8): 890-896(in Chinese).
- [20] 贺红周,赵毅,李伟,黎娟,郭宏平. 农药助剂中苯及五种苯系物的气相色谱分析[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2012, 37(7): 130-134.
- HE Hongzhou, ZHAO Yi, LI Wei, LI Juan, GUO Hongping. GC analysis of benzene and five kinds of benzene series in pesticide solvent[J]. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition), 2012, 37(7): 130-134(in Chinese).
- [21] 董见南,王素利,刘丰茂,陈铁春,赵永辉. 农药乳油中7种助剂的顶空气相色谱测定方法[J]. 农药学报, 2012, 14(2): 208-213.
- DONG Jiannan, WANG Suli, LIU Fengmao, CHEN Tiechun, ZHAO Yonghui. Analysis of seven adjuvants in emulsifiable concentrate with headspace gas chromatography[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2012, 14(2): 208-213 (in Chinese).
- [22] 王珊珊,刘广洋,杜欣蔚,余永新,王静,金芬,邵华,金茂俊,郑鹭飞. 顶空/气相色谱-质谱法同时测定蔬菜和水中的5种挥发性农药助剂残留[J]. 分析试验室, 2015, 34(9): 1 026-1 030.
- WANG Shanshan, LIU Guangyang, DU Xinwei, SHE Yongxin, WANG Jing, JIN Fen, SHAO Hua, JIN Maojun, ZHENG Lufei. Simultaneous determination of 5 volatile pesticide adjuvant residues in vegetables and water by headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2015, 34(9): 1 026-1 030(in Chinese).