

# 超高效液相色谱-质谱法测定 有机农药制剂中烷基酚聚氧乙烯醚

陈松辉, 叶平, 黄银波, 汶海花, 谢坚, 李兴根

(泰州市产品质量监督检验院, 国家精细化学品质量监督检验中心, 江苏 泰州 225300)

**摘要:**建立了超高效液相色谱-质谱法(UPLC-MS)测定乳油、微乳剂、悬浮剂、水乳剂、可溶液剂和药剂6类有机农药液体制剂中辛基酚聚氧乙烯醚和壬基酚聚氧乙烯醚的含量。样品经甲醇超声辅助提取, 稀释后采用 BEH C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm×1.7 μm)分离, 以 10 mmol/L 乙酸铵溶液和甲醇为流动相, 梯度洗脱, 柱温为 30 °C, 流速为 0.3 mL/min, 电喷雾电离正离子模式, 选择离子监测(SIR)模式定量。结果表明, 辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO)和壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)在 50~10 000 μg/L 浓度范围内的线性关系良好( $r>0.999$ ), 在 5、20、100 mg/kg 添加水平内的添加回收率为 81.8%~115.5%, 相对标准偏差为 1.1%~9.8%, 两种化合物的定量限均为 50 μg/L。该方法操作简便、快速、准确、稳定性好, 适用于有机农药中烷基酚聚氧乙烯醚类助剂的定性分析和定量检测。

**关键词:**超高效液相色谱-质谱(UPLC-MS); 有机农药; 农药助剂; 烷基酚聚氧乙烯醚

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2020)01-0093-08

doi: 10.7538/zpxb.2018.0141

## Determination of Alkylphenol Ethoxylates in Organic Pesticides by UPLC-MS

CHEN Song-hui, YE Ping, HUANG Yin-bo,

WEN Hai-hua, XIE Jian, LI Xing-gen

(China National Supervision & Testing Center of Fine Chemicals,

Taizhou Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Taizhou 225300, China)

**Abstract:** A method of ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS) was established for the determination of octylphenol ethoxylates and nonylphenol ethoxylates in six kinds of liquid organic pesticides formulations (emulsifiable concentrate, microemulsion, suspension concentrate, emulsion in water, soluble concentrate and aqueous solutions). The samples were ultrasonic extracted and diluted with

收稿日期: 2018-11-08; 修回日期: 2019-02-19

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2016QK071); 有机农药中烷基酚聚氧乙烯醚(OPEO<sub>9</sub>和NPEO<sub>9</sub>)的HPLC-MS检测方法研究; 质检公益性行业科研专项项目(201510203-03); 中国质量认证中心科技课题(2016CQC08-NJ)资助

作者简介: 陈松辉(1980—), 男(汉族), 江苏兴化人, 工程师, 从事色谱质谱分析。E-mail: chensh6616@163.com

通信作者: 黄银波(1978—), 男(汉族), 江苏靖江人, 高级工程师, 从事色谱光谱分析。E-mail: huangyinbo@sina.com

网络出版时间: 2019-07-13; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20190711.1024.008.html>

methanol, then separated by Waters BEH C18 column (2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm) with 10 mmol/L ammonium acetate and methanol as mobile phase, gradient elution and column temperature of 30 °C, while the flow rate was 0.3 mL/min. Quantification was performed in selected ion record (SIR) mode using Quattro Premier XE mass spectrometer with positive ion mode of electrospray ionization. The results showed that the octylphenol ethoxylates (OPEO) and nonylphenol ethoxylates (NPEO) in the concentration range of 50-10 000 μg/L have good linear relationships ( $r > 0.999$ ). The recoveries at three spiked levels (5, 20, 100 mg/kg) are 81.8%-115.5% ( $n=8$ ) with the relative standard deviation of 1.1%-9.8% ( $n=8$ ), and the limit of quantitative is 50 μg/L. The method is simple, rapid, accurate, and which is suitable for qualitative analysis and quantitative detection of alkylphenol ethoxylates additives in organic pesticides.

**Key words:** ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS); organic pesticides; pesticide auxiliaries; alkylphenol ethoxylates

农药是人类农业生产的重要组成部分,含有大量有机化合物或者其主要有效成分为有机化合物的农药称为有机农药。农药制剂通常由农药有效成分与各种助剂混合而成<sup>[1]</sup>。农药助剂是在农药剂型的加工和施用中使用的各种辅助物料的总称,能够改善农药的物理或化学性能,最大限度地发挥药效或有助于安全施药,在剂型配方中或施药时不可缺少。农药助剂是随农药剂型加工和施药技术的进步而逐步发展起来的。早期的无机农药很少使用助剂,自有机农药迅速发展以来,各种助剂也随之发展。随着剂型的多样化和性能的提高,助剂向多品种、系列化发展,以适应不同农药品种、不同剂型加工的需要,并出现了专门的配方加工技术。

烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)是一类非离子表面活性剂,具有良好的乳化、润湿、渗透性能及起泡、洗涤、去污、抗静电等作用,是有机农药常用的乳化剂之一<sup>[2]</sup>。APEO以壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO)为主,约占总量的80%~85%,其余主要是辛基酚聚氧乙烯醚(OPEO)<sup>[3]</sup>。但APEO及其降解产物具有较强的生态毒理效应和生物累积性,会影响哺乳类动物的生育能力,造成“雌性效应”和畸变,并在生物体内不断积累,通过食物链在动物和人体内积聚,危及物种的生存,被称之为环境激素<sup>[3-4]</sup>。自20世纪80年代,北大西洋海洋环境保护公约(OSPAR公约)提出,NPEO及其相关化合物为15类优先控制化学物质中的第12类以来,

APEO就引起了研究工作者的极大兴趣。2015年,我国农业部农药检定所起草的《农药助剂禁用名单》(征求意见稿)已将壬基酚聚氧乙烯醚和壬基酚列为禁用助剂<sup>[5]</sup>。

目前,APEO的测定方法主要有LC-MS<sup>[6-11]</sup>、HPLC<sup>[12-14]</sup>、LC-NMR<sup>[15]</sup>、GC-MS<sup>[16-18]</sup>等。虽然已有采用HPLC-MS法测定APEO的报道<sup>[6-8]</sup>,但大多是针对环境和纺织品等样品,而尚未见有机农药中APEO检测的报道。有机农药品种繁多、基质复杂,市场上常见的有机农药大都为液体制剂,主要为乳油剂型,其次为微乳剂、悬浮剂、水乳剂,少量为可溶液剂、水剂等。

本实验选取有机农药中的乳油、微乳剂、悬浮剂、水乳剂、可溶液剂、水剂6种剂型,拟建立有机农药中APEO的UPLC-MS分析方法,希望为有机农药中APEO的定性分析和定量测定提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

Waters Quattro Premier XE 三重四极杆质谱仪;美国Waters公司产品,配有UPLC超高效液相色谱仪,ESI离子源,Waters BEH C18 (2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm), Agilent ZORBAX SB-C18 (2.1 mm × 30 mm × 3.5 μm) 与 Agilent ZORBAX SB-C8 (2.1 mm × 30 mm × 3.5 μm) 色谱柱;超声波提取仪;德国Elma公司产品;0.22 μm聚丙烯有机滤膜;上海安谱科学仪器有限公司产品;CP225D电子分析天平

(精度 0.01 mg);德国 Sartorius 公司产品。

## 1.2 主要试剂

乙腈、丙酮、甲醇:色谱纯,德国 Merck 公司产品;乙酸铵:色谱纯,阿拉丁公司产品;OPEO 和 NPEO 标准品:纯度 $\geq 99.0\%$ ,美国 ChemService 公司产品;超纯水:电阻率 18.2  $M\Omega \cdot cm$ ,法国 Veolia 公司产品。用于添加回收实验的 6 类有机农药制剂:77.5%敌敌畏乳油、5%己唑醇微乳剂、20%氰氟草酯水乳剂、44%三唑酮悬浮剂、20%吡虫啉可溶液剂、30%草甘膦水剂。

## 1.3 标准溶液的配制

准确称取 0.010 g(精确至 0.000 01 g) OPEO 和 NPEO 标准品,用甲醇溶解并定容至 10 mL 棕色容量瓶中,摇匀,配制成 1 000 mg/L 的标准储备溶液,于 4  $^{\circ}C$  密封避光保存。

## 1.4 样品的前处理

称取约 0.50 g(精确至 0.000 1 g)混合均匀的有机农药试样,加入 20~30 mL 甲醇,室温条件下超声提取 5 min,用甲醇定容至 50 mL 棕色容量瓶中,摇匀备用。试样用 0.22  $\mu m$  聚丙烯有机滤膜过滤后进行 UPLC-MS 分析。当样品中 APEO 浓度过高时,用甲醇稀释后再进行仪器分析。

## 1.5 实验条件

**1.5.1 质谱条件** 电喷雾离子源,毛细管电压 3.0 kV,锥孔电压 30 V,离子源温度 150  $^{\circ}C$ ,脱溶剂气温度 450  $^{\circ}C$ ,氮气流速 900 L/h,锥孔反吹气流速 50 L/h。采用正离子全扫描模式(Scan),

分别向 OPEO 和 NPEO 中添加 10 mmol/L 乙酸铵溶液,采集标准品质谱图,示于图 1。定量时采用正离子选择离子模式监测(SIR),OPEO 监测离子为  $[M+NH_4]^+$ ,  $m/z(224+44n)$  ( $n=2\sim 17$ );NPEO 监测离子为  $[M+NH_4]^+$ ,  $m/z(238+44n)$  ( $n=2\sim 17$ )。

**1.5.2 色谱条件** 样品室温度 25  $^{\circ}C$ ;自动进样器进样体积 10  $\mu L$ ;C18 色谱柱(2.1 mm  $\times$  100 mm  $\times$  1.7  $\mu m$ );柱温 30  $^{\circ}C$ ;流速 0.3 mL/min;流动相:A 为 10 mmol/L 乙酸铵溶液,B 为甲醇溶液;梯度洗脱程序:0~2 min(50%B),2~8 min(50%~90%B),8~10 min(90%~50%B)。标准品和实际样品的色谱图示于图 2。通过加和所有  $m/z(224+44n)$  ( $n=2\sim 17$ ) 离子的峰面积总和对 OPEO 进行定量分析,即保留时间为 4.244 min 的色谱峰采集了上述 OPEO 的 16 个离子信号总和。通过加和所有  $m/z(238+44n)$  ( $n=2\sim 17$ ) 离子的峰面积总和对 NPEO 进行定量分析,即保留时间为 5.686 min 的色谱峰采集了上述 NPEO 的 16 个离子信号总和。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理方法的优化

本实验选择了乳油、微乳剂、悬浮剂、水乳剂、可溶液剂、水剂 6 种剂型的有机农药作为研究对象,根据相似相溶原理及有机农药施药的实际情况,在进行样品提取时使用水、甲醇、丙酮等溶剂作为萃取剂。选用水作为萃取剂稀释

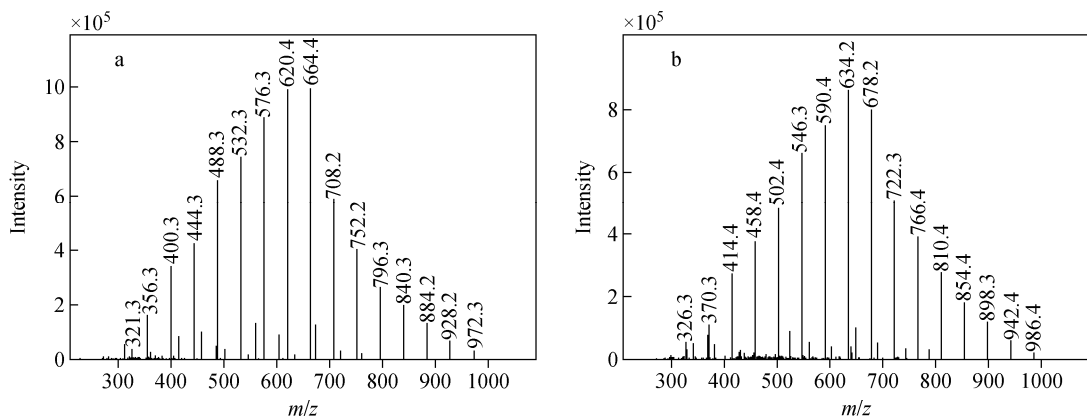


图 1 添加了乙酸铵的 OPEO(a) 和 NPEO(b) 的全扫描质谱图

Fig. 1 Full scan mass spectra of OPEO (a) and NPEO (b) with ammonium acetate

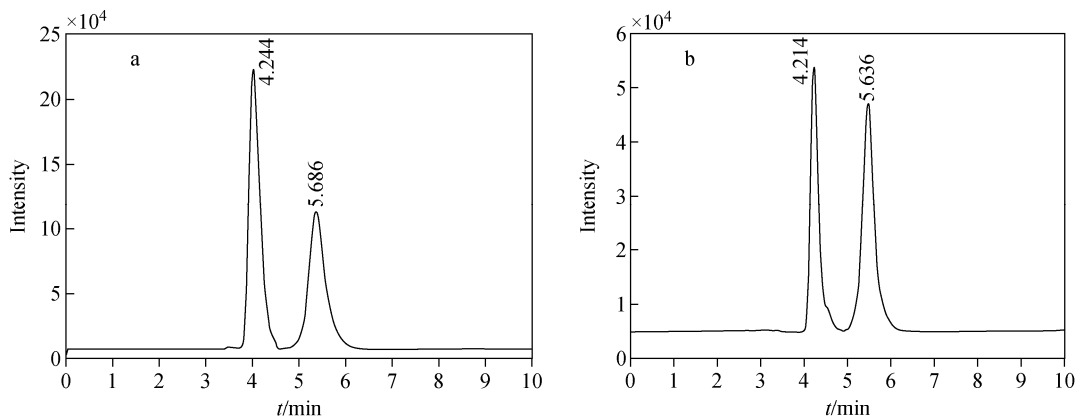


图2 OPEO和NPEO标准品(a)和实际样品(b)的选择离子色谱图

Fig. 2 SIR chromatograms of OPEO and NPEO standard substances (a) and real samples (b)

后,乳油、微乳剂、可溶液剂、水乳剂为乳浊液,表面有大量泡沫;水剂为澄清透明液体;悬浮剂为悬浊液;6种目标化合物的回收率都较低,为10%~35%。采用甲醇、丙酮作为萃取剂进行提取,经稀释后,乳油、微乳剂、可溶液剂为澄清透明溶液,悬浮剂、水剂和水乳剂部分底部有沉淀。甲醇、丙酮对6种目标化合物的提取回收率分别为88%~95%、75%~85%。本实验最终选用回收率较高的甲醇作为萃取剂。

本实验考察了0、2、4、5、10、20 min超声时间对目标化合物萃取的影响。结果表明,OPEO和NPEO两类化合物的回收率随着超声时间的延长而增大,在5 min时达到最大值,继续延长对回收率影响很小。因此,本实验选择超声萃取时间为5 min。

## 2.2 仪器条件的优化

### 2.2.1 质谱条件的优化及定量离子的选择

将500  $\mu\text{g/L}$ 的混合标准溶液以20  $\mu\text{L}/\text{min}$ 流速进入质谱仪,调节毛细管电压分别为0、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5 kV。当毛细管电压为3 kV时,目标化合物的离子强度最高。在毛细管电压为3 kV的条件下,调节锥孔电压分别为0、5、10、15、20、25、30、35、40 V。当锥孔电压为30 V时,目标化合物的离子强度最高。故本实验选择毛细管电压为3 kV,锥孔电压为30 V。

通过比较多反应监测(MRM)模式和选择离子监测(SIR)模式发现,MRM模式定量需要对APEO的每对母离子与子离子的峰面积积

分,然后再对几十对化合物的峰面积进行加和计算,操作过程复杂,在不分离不同聚合度的APEO化合物的前提下,使用MRM模式意义不大。而SIR模式相对于Scan模式既可以定性又可以定量,相对于MRM模式,可以实现不同聚合度的APEO在同一个色谱峰上的峰面积叠加定量,因此本实验选择SIR扫描模式。研究表明<sup>[6-11]</sup>,OPEO和NPEO在ESI<sup>+</sup>模式下形成的分子离子主要有 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 和 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。结合前期的工作经验,通过分析OPEO质谱图发现,其分子离子峰主要为 $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ( $m/z(\text{M}+23)$ ),即 $229+44n$  ( $n=2\sim 17$ ),也能观察到微弱的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 信号。分析NPEO质谱图发现,其分子离子峰主要为 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  ( $m/z(\text{M}+18)$ ),即 $238+44n$  ( $n=2\sim 17$ );其次是 $[\text{M}+\text{K}]^+$  ( $m/z(\text{M}+39)$ ),即 $259+44n$  ( $n=2\sim 17$ );再次为 $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ( $m/z(\text{M}+23)$ ),即 $243+44n$  ( $n=2\sim 17$ );同时观察到微弱的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 信号。为了能同时测定OPEO和NPEO两类化合物,本实验选择在流动相中添加乙酸铵溶液,采用 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 分子离子峰对目标化合物进行检测。

当加入5 mmol/L乙酸铵溶液时,OPEO和NPEO的主要分子离子峰均为 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ ,而 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 的信号很弱,几乎看不到 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 信号。当加入10 mmol/L乙酸铵溶液时, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 的信号强度有所增强, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 的信号变得更弱。当继续增加乙酸铵溶液浓度, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 的信号强度

几乎没有变化。故本实验最终选择 10 mmol/L 乙酸铵水溶液为流动相之一。在正离子模式下分析 OPEO 和 NPEO 化合物,以 $[M+NH_4]^+$  ( $m/z(M+18)$ ) 离子形式存在。辛基苯酚(OP)的相对分子质量为 206,相邻化合物离子之间相差 1 个乙氧基( $C_2H_4O$ ),对应的相对分子质量相差 44 u;OPEO 分子离子主要分布为  $m/z(224+44n)$  ( $n=2\sim 17$ ),即  $m/z$  312.3、356.2、400.4、444.3、488.3、532.3、576.3、620.4、664.4、708.2、752.2、796.3、840.3、884.2、928.2、972.3,示于图 1a。通过加和所有  $m/z(224+44n)$  ( $n=2\sim 17$ ) 离子的峰面积总和和对 OPEO 进行定量分析。壬基苯酚(NP)的相对分子质量为 220,相邻化合物离子之间相差 1 个乙氧基( $C_2H_4O$ ),对应的相对分子质量相差 44 u;NPEO 分子离子主要分布为  $m/z(238+44n)$  ( $n=2\sim 17$ ),即  $m/z$  326.3、370.3、414.4、458.4、502.4、546.3、590.4、634.2、678.2、722.3、766.4、810.4、854.4、898.3、942.4、986.4,示于图 1b。通过加和所有  $m/z(238+44n)$  ( $n=2\sim 17$ ) 离子的峰面积总和和对 NPEO 进行定量分析。

**2.2.2 色谱条件的优化** 本实验分别对水-甲醇、水-乙腈、10 mmol/L 乙酸铵溶液-乙腈、10 mmol/L 乙酸铵溶液-甲醇作为流动相时的分离效果进行比较。结果表明,采用乙腈体系时,色谱峰形不对称,容易拖尾;采用水-甲醇体系时,相同浓度化合物的峰面积或者峰高都小于乙酸铵溶液-甲醇体系。故本实验采用 10 mmol/L 乙酸铵溶液-甲醇作为流动相,

梯度洗脱进行色谱分离。

实验还比较了 Waters BEH C18(2.1 mm×100 mm×1.7 μm)、Agilent ZORBAX SB-C18(2.1 mm×30 mm×3.5 μm) 与 Agilent ZORBAX SB-C8(2.1 mm×30 mm×3.5 μm) 色谱柱的分离效果。结果表明 Waters BEH C18 色谱柱能够使 OPEO 和 NPEO 完全分离,峰形对称且较窄,可降低目标化合物的检测限。故本实验采用 Waters BEH C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm×1.7 μm)。

### 2.3 线性范围与检出限

采用 1.3 节的混合标准储备溶液,用甲醇配制成 50、100、500、1 000、5 000、10 000 μg/L 的混合标准溶液,按照 2.2 节优化的条件进行测定,以组分的质量浓度( $x$ , μg/L)为横坐标,相应的峰面积( $y$ )为纵坐标绘制标准曲线。结果表明,两种化合物在 50~10 000 μg/L 范围内的线性关系良好,相关系数  $r$  大于 0.999。以信噪比  $S/N\geq 3$  计算 OPEO 和 NPEO 的检出限(LOQ),均为 15 μg/L;以信噪比  $S/N\geq 10$  计算其定量限(LOQ),均为 50 μg/L。

### 2.4 精密度和回收率

在 6 种空白有机农药中分别进行 5、20、100 mg/kg 3 个添加水平的回收率实验,24 h 内按照上述方法进行测定,回收率及相对标准偏差列于表 1。可知,OPEO 和 NPEO 的回收率为 81.8%~115.5%,相对标准偏差为 1.1%~9.8%( $n=8$ )。由此可见,该方法对有机农药中不同含量的烷基酚聚氧乙烯醚均有较好的回收率及重复性,能够满足实际样品的分析要求。

表 1 6 种有机农药的加标回收率和相对标准偏差 ( $n=8$ )

Table 1 Recoveries and RSDs of 6 kinds of organic pesticide formulations ( $n=8$ )

分析物 Compounds	添加水平 Added/ (mg/kg)	平均回收率(相对标准偏差) Recoveries(RSDs)/%					
		乳油(EC)	微乳剂(ME)	悬浮剂(SC)	水乳剂(EW)	可溶液(SL)	水剂(AS)
OPEO	5	115.5(9.8)	81.8(8.1)	110.1(6.8)	90.5(6.5)	87.1(8.4)	93.2(5.7)
	20	104.0(5.5)	91.4(3.6)	103.5(5.1)	95.8(3.2)	91.6(5.5)	96.7(2.9)
	100	90.4(2.0)	106.1(1.1)	101.2(3.6)	98.2(1.7)	92.6(2.4)	102.7(1.9)
NPEO	5	105.4(8.2)	110.1(5.5)	103.3(5.5)	85.1(8.1)	90.5(6.8)	91.1(6.3)
	20	90.0(5.1)	106.3(4.2)	104.7(4.0)	91.3(6.1)	93.3(3.6)	98.5(3.3)
	100	88.4(2.6)	97.3(1.9)	95.6(3.0)	92.7(2.1)	104.5(2.5)	103.9(1.7)

## 2.5 实际样品的测定

采用本方法检测购自市场的 24 批次有机农药样品,在 7 批次样品中检出 NPEO(5 批次为乳油制剂),且有 2 批次的 NPEO 含量大于 1 000 mg/kg;在 5 批次样品中检出 OPEO(5 批次均为乳油制剂),其中有 1 批次含量大

于 1 000 mg/kg,详细结果列于表 2。在水剂、水乳剂及可溶液剂中均未检出 APEO,在悬浮剂和微乳剂中仅检出 NPEO,而在乳油制剂中 NPEO 和 OPEO 均有检出,且检出的批次最多,验证了 APEO 具有优良的乳化性能,是有机农药常用的乳化剂之一。

表 2 部分实际样品的测定结果  
Table 2 Analytical results of real samples

序号 No.	有机农药名称 Organic pesticides	OPEO/ (mg/kg)	NPEO/ (mg/kg)	农药剂型 Kinds of formulation
1	40%乐果 Rogor	798	282	乳油
2	4.5%高效氯氰菊酯 $\beta$ -Cypermethrin	ND	ND	乳油
3	77.5%敌敌畏 Dichlorvos	ND	ND	乳油
4	30%乙酰甲胺磷 Acephate	ND	ND	乳油
5	40%辛硫磷 PHOxime	ND	ND	乳油
6	40%氧乐果 Omethoate	322	210	乳油
7	50%氰戊辛硫磷 Fenvalerate phoxime	ND	1125	乳油
8	45%毒死蜱 Chlorpyrifos	110	42	乳油
9	20%三唑酮 Triazolone	ND	ND	乳油
10	55%氯氰毒死蜱 Cypermethrin chlorpyrifos	156	ND	乳油
11	1%甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 Emamectin benzoate	1290	3844	乳油
12	1.8%阿维菌素 Avermectin	ND	104	微乳剂
13	5%己唑醇 Hexaconazole	ND	ND	微乳剂
14	15%炔草酯 Clodinafop-propargyl	ND	ND	微乳剂
15	20%三唑锡 Azocyclotin	ND	156	悬浮剂
16	20%噻菌铜 Thiodiazole-copper	ND	ND	悬浮剂
17	44%三唑酮 Triazolone	ND	ND	悬浮剂
18	10%高效氯氟氰菊酯 Lambda-cyhalothrin	ND	ND	水乳剂
19	3%阿维菌素 Avermectin	ND	ND	水乳剂
20	20%氰氟草酯 Cyhalofop-butyl	ND	ND	水乳剂
21	20%吡虫啉 Imidacloprid	ND	ND	可溶液剂
22	20%啉虫脒 Acetamiprid	ND	ND	可溶液剂
23	25%百草枯 Paraquat	ND	ND	水剂
24	30%草甘膦 Glyphosate	ND	ND	水剂

注:ND 表示未检出

## 3 结论

本实验建立了一种高效液相色谱-质谱法测定 6 类液体有机农药制剂中烷基酚聚氧乙烯醚(辛基酚聚氧乙烯醚和壬基酚聚氧乙烯醚)含

量。该方法操作简便、快速、准确,稳定性好,适用于有机农药中烷基酚聚氧乙烯醚类助剂的定性分析和定量检测,可为我国环境中烷基酚聚氧乙烯醚的源头检测提供一种新方法。

## 参考文献:

- [1] TOOSE L, WARREN C, MACKAY D, PARK-ERTON T, LETINSKI D, MANNING R, CONNELLY M, ROHDE A, FRITZ B, HOFFMANN W C. Assessing the fate of an aromatic hydrocarbon fluid in agricultural spray applications using the three-stage advocate model framework[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(31): 6 866-6 875.
- [2] 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 adjuvants in pesticide formulations[J]. *Agrochemicals*, 2014, 53(12): 932-936(in Chinese).
- [3] 杨颖,黄国兰,孙红文. 烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚的环境行为[J]. *安全与环境学报*, 2005, 5(6): 38-43.
- YANG Ying, HUANG Guolan, SUN Hongwen. Environmental fate of alkylphenol and alkylphenol ethoxylates[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2005, 5(6): 38-43(in Chinese).
- [4] 董黎,杨晓燕. 环境雌激素辛基酚的毒性研究进展[J]. *国外医学:卫生学分册*, 2004, 31(3): 140-143.
- DONG Li, YANG Xiaoyan. The development of environmental estrogenic octylphenol[J]. *Foreign Medical Sciences (Section of Hygiene)*, 2004, 31(3): 140-143(in Chinese).
- [5] 农业部农药检定所. 关于征求《农药助剂禁限用名单》(征求意见稿)意见的通知[EB/OL]. (2015-07-13)[2016-12-16]. <http://www.chinapesticide.gov.cn/zwtz/755.jhtml>.
- [6] 张伟亚,王成云,李丽霞. 液质联用法测定纺织品中烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(4): 515-518.
- ZHANG Weiya, WANG Chengyun, LI Lixia. Determination of alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in Textile by LC-MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2007, 26(4): 515-518 (in Chinese).
- [7] 温裕云,欧延,洪小燕,弓振斌. 皮革及纺织品中烷基酚与烷基酚聚氧乙烯醚的液相色谱-质谱测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(2): 189-193.
- WEN Yuyun, OU Yan, HONG Xiaoyan, GONG Zhenbin. Rapid determination of alkylphenol and alkylphenol ethoxylates in leather and textile by ultrasonic-assisted extraction and LC-MS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 2(29): 189-193(in Chinese).
- [8] 张晶,张昱,杨敏,金芬,陈梅雪. 液相色谱-电喷雾质谱法同时测定水体中的壬基酚聚氧乙烯醚及其代谢产物[J]. *分析测试学报*, 2007, 1(2): 178-182.
- ZHANG Jing, ZHANG Yu, YANG Min, JIN Fen, CHEN Meixue. Simultaneous determination of nonylphenol ethoxylates and their metabolites by liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2007, 1(2): 178-182(in Chinese).
- [9] ACENA J, STAMPACCIACCHIERE S, PÉREZ S, BARCELÓ D. Advances in liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry for quantitative and qualitative environmental analysis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(21): 6 289-6 299.
- [10] LUO X, ZHANG L, NIU Z Y, YE X W, TANG Z X, XIA S W. Liquid chromatography coupled to quadrupole orbitrap high resolution mass spectrometry based method for target analysis and suspect screening of non-ionic surfactants in textiles[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1 530: 80-89
- [11] CHEN J, MULLIN C A. Determination of nonylphenol ethoxylate and octylphenol ethoxylate surfactants in beehive samples by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2014, 158: 473-479.
- [12] 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醚类助剂的高效液相色谱分析[J]. *农药学报*, 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).
- [13] 邵兵,胡建英,杨敏. 高效液相色谱法测定水环

- 境中壬基酚聚氧乙烯醚及其生物降解产物[J]. 环境化学, 2007, 20(6): 600-605.
- SHAO Bing, HU Jianying, YANG Min. Determination of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in aquatic environment by high-performance liquid chromatography[J]. Environmental Chemistry, 2007, 20(6): 600-605 (in Chinese).
- [14] 刘欣, 谷明生, 河合富佐子. 正相高效液相色谱法分离检测壬基酚和短链壬基酚聚氧乙烯醚[J]. 分析化学, 2005, 33(8): 1 189- 1 191.
- LIU Xin, GU Mingsheng, FUSAKO Kawai. Determination of nonylphenol and short ethoxy chain nonylphenols on a normal phase silica-gel column high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(8): 1 189-1 191(in Chinese).
- [15] 黄芳, 黄晓兰, 林晓珊, 邓欣, 吴惠勤. 高效液相色谱-核磁共振光谱法测定纺织品及纺织助剂中烷基酚聚氧乙烯醚[J]. 理化检验-化学分册, 2007, 43(1): 5-7.
- HUANG Fang, HUANG Xiaolan, LIN Xiaoshan, DENG Xin, WU Huiqin. Determination of alkylphenol ethoxylate in textiles and auxiliaries by HPLC and NMR in Hyphenation[J]. PTCA (Chem Anal), 2007, 43(1): 5-7(in Chinese).
- [16] 李东浩, WONJOON S, JAERYOUNG O, 方英玉. 沉积物中壬基苯酚类雌性激素化合物的加速溶剂提取方法研究[J]. 分析化学, 2006, 34(5): 633-636.
- LI Donghao, WONJOON S, JAERYOUNG O, FANG Yingyu. Accelerated solvent extraction of nonylphenolic estrogen compounds from sediment [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(5): 633-636(in Chinese).
- [17] 马贺伟, 赵立国, 洪新球, 黄新霞. 皮革及纺织品中 APEO 残留量的 GC-MS 测定[J]. 中国皮革, 2011, 40(11): 50-55.
- MA Hewei, ZHAO Ligu, HONG Xinqiu, HUANG Xinxia. Determination of alkylphenol ethoxylates in leather and textile by GC-MS[J]. China Leather, 2011, 40(11): 50-55 (in Chinese).
- [18] 蔡素婷, 郭志顺, 杨三明. GC/MS 法测定水中烷基酚聚氧乙烯醚和烷基酚[J]. 环境监测管理和技术, 2013, 25(2): 33-37.
- CAI Suting, GUO Zhishun, YANG Sanming. Determination of alkylphenol polyethoxylates and alkylphenols in water by gas chromatography coupled with mass spectrometry[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2013, 25(2): 33-37(in Chinese).