

岳小春, 邱景富, 杨伟, 等. 三重四极杆液相色谱质谱法测定工作场所空气中 $\beta$ -萘胺[J]. 环境化学, 2023, 42(7): 2492-2495.  
YUE Xiaochun, QIU Jingfu, YANG Wei, et al. Determination of  $\beta$ -naphthylamine in workplace air by mass spectrometry with triple quadrupole liquid chromatography[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (7): 2492-2495.

## 三重四极杆液相色谱质谱法测定工作场所空气中 $\beta$ -萘胺\*

岳小春<sup>1,2</sup> 邱景富<sup>1\*\*</sup> 杨伟<sup>2</sup> 戴锐睿<sup>2</sup> 杨乾展<sup>3</sup>

(1. 重庆医科大学公共卫生学院, 重庆, 400016; 2. 重庆市疾病预防控制中心, 重庆, 400042; 3. 岛津企业管理(中国)有限公司重庆分公司, 重庆, 400010)

**摘要** 本文建立了工作场所空气中 $\beta$ -萘胺的检测方法, 采用高分辨液相色谱质谱仪, 通过优化采样方法和检测条件, 检测工作场所空气中 $\beta$ -萘胺. 结果表明, 萘胺的两个异构体在本文的实验条件下可以实现完全分离, 精确定性. 本方法对 $\beta$ -萘胺的检出限为 $5.6 \times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 线性范围为 $1.00$ — $100.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $10.00$ 、 $50.00$ 、 $100.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 样品加标回收率范围为 $92.1\%$ — $97.2\%$ , 定量重复性为 $3.20\%$ — $5.18\%$ . 本检测方法可用于工作场所空气中痕量 $\beta$ -萘胺的定性定量分析.

**关键词** 工作场所空气,  $\beta$ -萘胺.

## Determination of $\beta$ -naphthylamine in workplace air by mass spectrometry with triple quadrupole liquid chromatography

YUE Xiaochun<sup>1,2</sup> QIU Jingfu<sup>1\*\*</sup> YANG Wei<sup>2</sup> DAI Ruirui<sup>2</sup> YANG Qianzhan<sup>3</sup>

(1. College of Public Health, Chongqing Medical University, Chongqing, 400016, China; 2. Chongqing Center for Disease Control and Prevention, Chongqing, 400042, China; 3. Shimadzu Enterprise Management (China) Co., Ltd. Chongqing Branch, Chongqing, 400010, China)

**Abstract** To establish the method for determination of  $\beta$ -naphthylamine in workplace air by ultra performance liquid chromatography with high resolution mass spectrometry under optimized sampling method and detection parameters. The results indicated that the two isomers of naphthylamine could be completely separated and accurately characterized using the experimental conditions in this paper. The limits of detection of  $\beta$ -naphthylamine were  $5.6 \times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the linear ranges were  $1.00$ — $100.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; The recoveries of  $10.00$ ,  $50.00$  and  $100.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  were  $92.1\%$ — $97.2\%$ , and the quantitative reproducibilities were  $3.20\%$ — $5.18\%$ . This promising method can be used for the qualitative and quantitative analysis of trace  $\beta$ -naphthylamine in workplace air.

**Keywords** workplace air,  $\beta$ -naphthylamine.

$\beta$ -萘胺(CAS: 91-59-8)是萘胺的两种异构体之一, 为白色至淡红色叶片状结晶, 熔点 $111 \text{ }^\circ\text{C}$ , 沸点 $306.1 \text{ }^\circ\text{C}$ , 溶于热水、乙醇和乙醚, 能随水蒸气挥发. 在橡胶工业中常用作抗氧化剂, 也常作为中间体用于染料制造和有机合成, 是纺织印染行业常见的偶氮染料之一<sup>[1]</sup>, 也是近年来国际上开始禁用的偶氮染料<sup>[2-3]</sup>. 与未接触 $\beta$ -萘胺人群的预期病例和死亡人数相比, 人体接触 $\beta$ -萘胺(生产、使用)导致膀胱癌病例和死亡人数显著增加<sup>[4-9]</sup>. 2012年IARC将 $\beta$ -萘胺列为G1类致癌物, 即确定人类致癌物. 2013年我国4部门联合印发国卫疾控发[2013]48号《职业病分类和目录》, 新增 $\beta$ -萘胺所致膀胱癌为职业性肿瘤. 但我国一直没有工作场所空气中 $\beta$ -萘胺检测方法.

当前, 我国 $\beta$ -萘胺检测方法主要集中在纺织行业中<sup>[10-11]</sup>, 主要与常见芳香胺同时进行检测, 无单独检测的报道, 如牛增元等开发了高效液相色谱-质谱法测定电子电气产品塑料部件中偶氮染料释放的致癌芳香胺的检测方法<sup>[12]</sup>,

\* 重庆市2022年科卫联合医学科研项目(2022MSXM099)资助.

Supported by Chongqing Municipal Science and Health Joint Medical Research Project in 2022 (2022MSXM099).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: jfqi@126.com

陈妍等开发了固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定工业染料中芳香胺检测方法<sup>[13]</sup>,叶曦雯等开发了液液萃取-分散液液微萃取-气相色谱-质谱联用测定纺织废水中痕量禁用偶氮染料检测方法<sup>[14]</sup>.

本文拟建立工作场所空气中 $\beta$ -萘胺的检测方法,通过优化采样方法、实验条件,将萘胺的两个异构体完全分离,实现精准定量,为广泛开展工作场所空气中萘胺的检测提供一种高效准确的检测方法.

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器及试剂

液相色谱质谱联用仪(岛津 LCMS-8060 三重四极液质联用仪,日本);硅胶管(6 mm $\times$ 120 mm,内填硅胶,前段 100 mg 后段 50 mg,北京华瑞博远科技发展有限公司);玻璃纤维滤纸( $\phi$ 40 mm,上海兴亚净化材料厂);空气采样泵(流量范围 20—5000 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>, Sensidyne Gilian GilAir Plus, 美国);甲酸(色谱纯,德国 CNW 4.014784.0500);乙腈(色谱纯, TEDIA AS1122-801);甲醇(色谱纯, TEDIA MS1922-801);异丙醇(色谱纯, Merck 1.02781.1000);标准溶液:甲醇中 $\alpha$ -萘胺溶液(100  $\mu$ g $\cdot$ mL<sup>-1</sup>, Chemservice), 甲醇中 $\beta$ -萘胺溶液(100  $\mu$ g $\cdot$ mL<sup>-1</sup>, O2Si).

### 1.2 采样方法

将采样泵与空气收集器气密连接,以 0.5 L $\cdot$ min<sup>-1</sup> 流量,长时间采样采集 100 min 空气样品,短时间采样采集 15 min 空气样品,采样完毕取下空气收集器密封装入样品袋,避光带回实验室测定.

### 1.3 标准溶液配制

将标准溶液用甲醇稀释 1000 倍作为标准应用液,以 500  $\mu$ L 微量注射器和 10 mL 刻度吸管分别吸取标准应用液 100.0  $\mu$ L、200.0  $\mu$ L、500.0  $\mu$ L、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、8.00 mL,用甲醇定容到 10.00 mL 容量瓶中得标准系列, $\alpha$ -萘胺和 $\beta$ -萘胺浓度为:1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、50.00、80.00、100.00  $\mu$ g $\cdot$ L<sup>-1</sup>.

### 1.4 实验方法

液相色谱条件:色谱柱:UPLC—HSS T3(100 mm $\times$ 2.1 mm I.D. 1.8  $\mu$ m);流动相:A 相为 0.1% 甲酸水,B 相为乙腈;流速:0.4 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>;进样体积:3  $\mu$ L;柱温:40  $^{\circ}$ C.

洗脱方式:梯度洗脱,B 相初始比例为 5%,梯度程序见表 1.

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution procedure e

时间/min Time	模块 Module	命令 Command	B相比例/% Value
1.0	Pumps	Pump B Conc	5
4.0	Pumps	Pump B Conc	40
10.0	Pumps	Pump B Conc	95
13.5	Pumps	Pump B Conc	95
13.6	Pumps	Pump B Conc	5
16.0	Pumps	Pump B Conc	5
16.0	Controller	Stop	

质谱条件:离子化模式 ESI(+);碰撞气为氩气;加热气为空气,10.0 L $\cdot$ min<sup>-1</sup>;接口温度 300  $^{\circ}$ C;雾化气为氮气,3.0 L $\cdot$ min<sup>-1</sup>;DL 温度 250  $^{\circ}$ C;干燥气为氮气,10.0 L $\cdot$ min<sup>-1</sup>;加热模块温度 400  $^{\circ}$ C;扫描方式 MRM(表 2).

表 2 MRM 参数

Table 2 MRM parameters

化合物	CAS NO.	前体离子	产物离子	Q1 Pre/V	CE/V	Q3 Pre/V
$\beta$ -萘胺	91-59-8	143.8	127.1*	-12	-26	-24
			117.1	-13	-22	-12
$\alpha$ -萘胺	134-32-7	143.8	127.1*	-12	-26	-24
			117.1	-13	-22	-12

\*定量离子对.

在上述条件下对标准系列进行检测,以浓度为横坐标,扣除空白后峰面积为纵坐标,外标法绘制标准曲线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 线性及检出限

标准曲线回归方程: $y=151491x-3132.22$ , $R=0.999$ .以标准系列浓度点 5  $\mu$ g $\cdot$ L<sup>-1</sup> 的 3 倍噪声对应浓度为检出限:5.6 $\times$ 10<sup>-2</sup>  $\mu$ g $\cdot$ L<sup>-1</sup>,以解吸液 1.00 mL,采样体积 50 L 计,最低检出浓度为 1.1 $\times$ 10<sup>-6</sup> mg $\cdot$ m<sup>-3</sup>,采样体积以 7.5 L 计,最低检出

浓度为  $7.5 \times 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

## 2.2 方法精密度和回收率

将 18 支硅胶管平均分成 3 组, 每组 6 支, 以微量注射器分别精确加入甲醇中  $\beta$ -萘胺 10.00、50.00、100.00  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度的标准溶液各 3.00  $\mu\text{L}$ , 放置过夜后加入甲醇 1.00 mL, 解吸 30 min 后在与标准系列相同的条件下进行测定, 计算  $\beta$ -萘胺相对标准偏差和解吸效率, 结果见表 3。

表 3 低中高三个浓度的精密度和回收率

Table 3 Precision and recovery of low, medium and high concentrations

加标浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ Spiked concentration	平均值 Average value	RSD/%	平均解吸效率/% Average desorption efficiency
10.00	1551202	4.96	92.1
50.00	7520601	3.20	95.7
100.00	15296070	5.18	97.2

## 2.3 色谱柱的选择

使用 UPLC—HSS T3 色谱柱恒温可将萘胺的两个异构体完全分离且重现性好, 故本研究采用该色谱柱。萘胺两种异构体总离子流图如图 1。

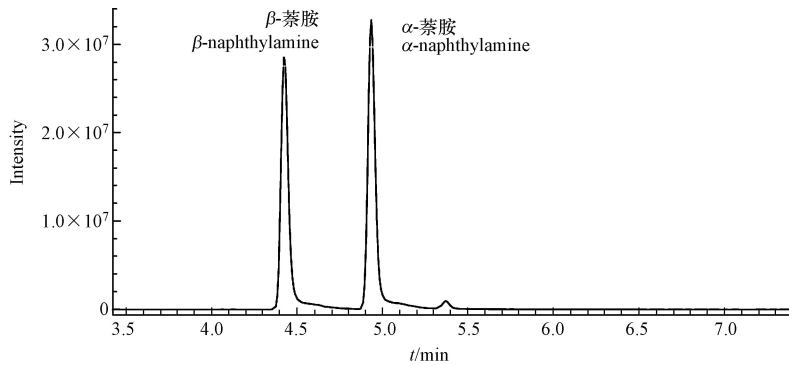


图 1 萘胺两种异构体总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of two isomers of naphthylamine

## 2.4 采样方法的选择

$\beta$ -萘胺沸点高, 在工作场所空气中以蒸气态和气溶胶状态为主要存在形式, 本文分别尝试了玻璃纤维滤膜、硅胶管两种空气收集器单独进行采样和串联采样, 解吸液分别采用了甲醇和异丙醇, 加标浓度  $50.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 每种组合加标 6 次, 精密度和采样效率见表 4。由表 4 可见, 采用硅胶管采样, 甲醇解吸是六种组合中重复性和采样效率最佳的。

表 4 不同空气收集器和解吸液的采样效率

Table 4 Sampling efficiency for different air collector and desorption solutions

空气收集器 Air collector	解吸液 Desorption solution	RSD/%	平均采样效率/% Average Sampling efficiency
玻璃纤维滤纸	甲醇	6.3	92.3
	异丙醇	7.9	83.5
硅胶管	甲醇	3.6	96.2
	异丙醇	6.8	85.6
玻璃纤维滤纸+硅胶管	甲醇	5.7	90.6
	异丙醇	7.2	84.4

## 3 结论

$\beta$ -萘胺的检测方法在纺织印染行业的检测方法研究较多, 但在工作场所空气中的检测方法未见报道。本文讨论了工作场所空气中  $\beta$ -萘胺的采样方法, 并利用液相色谱质谱联用仪对其精确性定量, 能够实现与  $\alpha$ -萘胺的完全分离, 线性范围宽, 灵敏度高, 重复性好, 可以作为空气中萘胺检测的方法进一步推广。

## 参考文献 (References)

- [1] TRAKOLI A. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. volume 99: Some aromatic amines, organic

- dyes, and related exposures. international agency for research on cancer[J]. *Occupational Medicine*, 2012, 62: 232.
- [ 2 ] 章杰. 国内外染料工业发展新动向 [J]. *印染*, 2005, 31(4): 47-50.  
ZHANG J. New developing trends for dyestuff industry at home and abroad [J]. *Dyeing and Finishing*, 2005, 31(4): 47-50( in Chinese).
- [ 3 ] 章杰. 禁用偶氮染料新动向和对策 [J]. *精细与专用化学品*, 2003, 11(20): 3-5.  
ZHANG J. New trends and countermeasures of banning azo dyes [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2003, 11(20): 3-5( in Chinese).
- [ 4 ] CASE R M, HOSKER M E, McDONALD D B, et al. Tumours of the urinary bladder in workmen engaged in the manufacture and use of certain dyestuff intermediates in the British chemical industry [J]. *Occupational and Environmental Medicine*, 1993, 50(5): 389.
- [ 5 ] MASUDA Y, HOFFMANN D. Quantitative determination of 1-naphthylamine and 2-naphthylamine in cigarette smoke [J]. *Analytical Chemistry*, 1969, 41(4): 650-652.
- [ 6 ] RUBINO G F, SCANSETTI G, PIOLATTO G, et al. The carcinogenic effect of aromatic amines: An epidemiological study on the role of *o*-toluidine and 4, 4'-methylene bis (2-methylaniline) in inducing bladder cancer in man [J]. *Environmental Research*, 1982, 27(2): 241-254.
- [ 7 ] SCHULTE P A, RINGEN K, HEMSTREET G P, et al. Risk factors for bladder cancer in a cohort exposed to aromatic amines [J]. *Cancer*, 1986, 58(9): 2156-2162.
- [ 8 ] STERN F B, MURTHY L I, BEAUMONT J J, et al. Notification and risk assessment for bladder cancer of a cohort exposed to aromatic amines. III. Mortality among workers exposed to aromatic amines in the last beta-naphthylamine manufacturing facility in the United States [J]. *Journal of Occupational Medicine*. :Official Publication of the Industrial Medical Association, 1985, 27(7): 495-500.
- [ 9 ] CIOCAN C, GODONO A, FRANCO N, et al. Mortality from bladder cancer in dyestuff workers exposed to aromatic amines: A 73-year follow-up [J]. *La Medicina Del Lavoro*, 2022, 113(2): e2022017.
- [ 10 ] 时连, 姜文良, 林斌, 等. 纺织品中禁用偶氮染料的测定 [J]. *纺织科技进展*, 2009(3): 60-61,87.  
SHI L, JIANG W L, LIN B, et al. Determination of banned azo colourants in textiles [J]. *Progress in Textile Science & Technology*, 2009(3): 60-61,87( in Chinese).
- [ 11 ] 俞凌云, 孙艳, 金晶. 皮革中禁用偶氮染料测定方法的研究进展 [J]. *西部皮革*, 2011, 33(8): 49-54.  
YU L Y, SUN Y, JIN J. Research development of banned azo dyes determination in leather [J]. *West Leather*, 2011, 33(8): 49-54( in Chinese).
- [ 12 ] 牛增元, 罗忻, 叶曦雯, 等. 高效液相色谱-质谱法测定电子电气产品塑料部件中偶氮染料释放的致癌芳香胺 [J]. *色谱*, 2014, 32(1): 34-39.  
NIU Z Y, LUO X, YE X W, et al. Determination of carcinogenic aromatic amines derived from azo colorants in plastic components of electrical and electronic products by high performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(1): 34-39( in Chinese).
- [ 13 ] 陈妍, 李兴根, 钱辉, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定工业染料中芳香胺 [J]. *理化检验-化学分册*, 2013, 49(3): 297-302.
- [ 14 ] 叶曦雯, 何静, 李莹, 等. 液液萃取-分散液液微萃取-气相色谱-质谱联用测定纺织废水中痕量禁用偶氮染料 [J]. *色谱*, 2020, 38(2): 255-263.