

超声浸提-No Gas-电感耦合等离子体质谱法 测定工作场所空气中铊及其化合物

张 飞¹, 华 夏², 游 钒¹, 王 彬³, 毛 俐^{3*}

1. 四川省疾病预防控制中心, 四川 成都 610041
2. 四川省食品药品审查评价及安全监测中心, 四川 成都 610017
3. 成都医学院公共卫生学院, 四川 成都 610500

摘 要 铊(Thallium, Tl)是一种有毒的金属元素,主要用于半导体、电子设备、农药和灭鼠剂的生产,会对职业人群的健康造成潜在的威胁,工作场所空气中铊及其化合物浓度的测定对保证职业人群的健康具有重要意义。虽然工作场所空气中痕量铊的毒性高于其他有毒金属元素,但对其研究却很少。目前工作场所空气中铊及其化合物浓度检测方法主要是原子吸收光谱法(AAS),但该方法有不足之处。建立了超声浸提-No Gas-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定工作场所空气中铊及其化合物(以²⁰⁵Tl计)的新方法。在采样点,按照GBZ 159—2004方法用0.8 μm孔径的微孔滤膜对工作场所空气进行短时间采样。检测过程中,考察了不同超声浸提条件对测定结果的影响,并对质谱干扰及消除进行了分析。最终优化的实验条件为3%硝酸在室温条件下对采集的滤膜样品进行超声浸提10 min,采用No Gas模式对工作场所空气中铊及其化合物(以²⁰⁵Tl计)进行ICP-MS分析。在该实验条件下得出铊及其化合物在0.087~80 ng·mL⁻¹浓度范围内呈现良好的线性关系($Y=0.0092X-0.0018$, $R=0.9999$);检出限为0.026 ng·mL⁻¹,当采样体积为75 L时,最低检出浓度为0.0017 μg·m⁻³,最低定量浓度为0.0057 μg·m⁻³。用质控样品(滤膜中铊质量控制样品ZK147和ZK148)验证了本方法的精密度和准确度,结果显示测定值与参考值之间无显著性差异,相对标准偏差(RSD)为0.77%和0.86%。用加标法(3倍于滤膜中铊含量的常见干扰元素)对建立的新方法进行干扰分析,回收率在97.2%~106.7%之间,表明本法抗干扰能力较强。用本法与国标方法《工作场所空气有毒物质测定 第25部分:铊及其化合物》(GBZ/T 300.25—2017)溶剂洗脱-石墨炉原子吸收光谱法相比较,10个实际样品的测定结果基本一致。相对于现行国标方法,该方法具有操作简单、检出限低、线性范围宽和准确度高的优点,能够满足实际工作场所空气中铊及其化合物的准确、快速、痕量及高通量测定需求。该方法有望成为工作场所空气中铊及其化合物测定的新方法,可更高效地为特定职业人群健康监护提供参考和依据。

关键词 超声浸提;铊及其化合物;工作场所空气;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: R122.1+1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2279-05

引 言

铊是一种剧毒金属,其毒性高于汞、镉和铅^[1-2],主要是由铊(I)离子与钾离子的相似性引起的,铊的干扰导致人体与钾相关代谢过程的紊乱,长期低剂量或急性高剂量接触铊

可引起胃肠、神经和皮肤等的病变,甚至导致死亡^[3-5]。铊通常存在于半导体、电子设备、农药和灭鼠剂的生产过程中,职业人群暴露于工作场所空气中铊及其化合物,会对身体健康造成严重危害^[6-8],因此监测工作场所空气中铊及其化合物非常重要。国标《工作场所所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素》(GBZ 2.1—2019)中铊及其可溶性化合

收稿日期:2020-09-03,修订日期:2021-01-19

基金项目:国家自然科学基金项目(81601859),四川省疾病预防控制中心自立科研课题(ZX201905)资助

作者简介:张 飞,女,1988年生,四川省疾病预防控制中心助理研究员 e-mail: h201509z@163.com

华 夏,1987年生,四川省食品药品审查评价及安全监测中心主任科员 e-mail: Hyuxiao1019@163.com

张 飞,华 夏:并列第一作者 * 通讯作者 e-mail: limaochem@outlook.com

物(以 Tl 计)的时间加权平均容许浓度(PC-TWA)为 0.05 mg · m⁻³, 短间接接触容许浓度(PC-STEL)为 0.1 mg · m⁻³, 美国职业安全与健康管理局(OSHA)和美国政府工业卫生学家会议(ACGIH)也规定了工作场所空气中铊的暴露限值为 0.1 mg · m⁻³ [9]。

虽然工作场所空气中痕量铊的毒性高于其他有毒金属元素, 但对其的研究却很少。目前, 工作场所空气中铊及其化合物测定的方法为《工作场所空气有毒物质测定 第 25 部分: 铊及其化合物》(GBZ/T 300.25—2017), 溶剂洗脱-石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS), 但该方法背景吸收强、灵敏度不高 [4]。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有检出限低、干扰少、精度高、线性范围宽、分析速度快等优势, 已经应用到中药、海水、云浮矿等样品中铊的测定 [10-11], 但 ICP-MS 用于工作场所中铊及其化合物的测定却鲜有报道。本工作建立了超声浸提对样品进行前处理, 采用 No Gas 模式 ICP-MS 法测定工作场所中有毒物质铊及其化合物, 并将该方法用于实际样品的测定, 以期对工作场所空气中铊及其化合物的测定提供一种新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

7700X 电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 美国), PL-J40D 型恒温水浴超声仪(康士杰, 频率 40 000 Hz, 温度范围 20~80 °C), 纯水机(Milli-Q® Reference, 美国 Millipore 公司)。

1 000 μg · mL⁻¹ 的 Tl 单元素标准溶液和 1 000 μg · mL⁻¹ 的内标 Bi 溶液均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。内标溶液用 2% 硝酸稀释至 1 mg · L⁻¹ 作为内标应用液; 1 μg · L⁻¹ 的 Li, Y 和 Co 等元素的混合液作为质谱调谐液。滤膜中铊质量控制样品(ZK147, ZK148)购自国家卫生健康委职业安全卫生研究中心。BV-III 硝酸购自北京化学试剂研究所, 试验用水均为超纯水(18.2 MΩ · cm⁻¹)。

1.2 仪器工作条件

ICP-MS 开机后, 至四级杆真空度小于 5 × 10⁻⁴ Pa 后, 点炬预热至少 30 min, 使用调谐液(Ce, Co, Li, Mg, Tl 和 Y 浓度均为 1 μg · L⁻¹) 仪器自动调谐优化各项测定参数, 通过调谐优化后的仪器工作参数见表 1。

1.3 样品采集

将孔径 0.8 μm 的微孔滤膜装到大采样夹上, 以 5.0 L · min⁻¹ 流量采集空气样品 15 min(采样体积为 75 L)。随后取出微孔滤膜并将滤膜的接尘面朝里对折后, 放入 10 mL 具塞比色管中运输和保存, 室温下可保存 15 d。同时将装有孔径 0.8 μm 的微孔滤膜的大采样夹不连接空气, 其余步骤与样品采集相同, 作为样品空白。

将微孔滤膜样品放入离心管中, 加入 5 mL 3% 硝酸溶液, 超声浸提 10 min 后取上清液供测定。同时制备全程序试剂空白对照(不放微孔滤膜, 按照与样品前处理相同试剂和步骤操作)。

表 1 No Gas-ICP-MS 的工作参数

Table 1 Operating parameters of No Gas-ICP-MS

参数	设定值
RF power	1 550 W
Cool gas flow	15.0 L · min ⁻¹
Auxiliary gas flow	0.90 L · min ⁻¹
Plasma gas	15 L · min ⁻¹
Nebulizer pump	0.1 r · min ⁻¹
Carrier gas	1.05 L · min ⁻¹
Resolution	Standard
Sample lifting speed	0.30 r · s ⁻¹
Sample uptake time	25 s
Dwell time	28 s
Replicate measurements	3
Acquisition mode	Mass spectrogram
Extract lens 2 voltage	-200 V
Omega bias voltage	-80 V
Omega lens voltage	6.4 V
Deflect	13.8 V
Tuning mode	No Gas
Atomizer type	MicroMist

1.4 校准曲线和分析方法

用 2% 硝酸配制铊标准系列浓度溶液, 按照表 1 优化后的 No Gas-ICP-MS 工作条件, 测定标准溶液、空白溶液和处理好的样品溶液, 并以 ²⁰⁵Tl 的浓度为横坐标, ²⁰⁵Tl 同位素计数值(CPS)与内标 ²⁰⁹Bi CPS 的比率为纵坐标, 仪器自动建立校准曲线(标准系列和样品的测定均在线混入内标 ²⁰⁹Bi)。根据校准曲线仪器自动计算待测溶液中铊及其化合物(以 ²⁰⁵Tl 计)的浓度。若待测样品溶液中 ²⁰⁵Tl 的浓度超过测定范围, 用 3% 硝酸溶液稀释后测定, 计算样品中含量时乘以稀释倍数。

1.5 质量控制

对采购的滤膜中铊质量控制样品按照建立的方法进行测定, 通过将测定值与标准值对比进行质量控制。并对滤膜中铊质量控制样品独立进行 7 次重复测定, 以验证方法的准确度和精密度。

2 结果与讨论

2.1 干扰及消除

采过样的滤膜经酸浸提后, 铊及其化合物经雾化由载气送入电感耦合等离子体(ICP)炬焰, 经过一系列过程(蒸发、解离、离子化、电离)后成为正离子, 经采集系统进入质谱仪(MS)进行测定分析。这一测定过程可能会受到同量异位素干扰、丰度灵敏度干扰、物理干扰、记忆干扰等的影响。铊有两个同位素 ²⁰³Tl 和 ²⁰⁵Tl, 丰度分别为 29.52% 和 70.48%, ²⁰³Tl 与 ¹⁸⁷Re¹⁶O⁺ 和 ¹⁸⁶W¹⁶O₁H⁺ 离子具有相同的质量数, 但采样及检测过程不易接触到 ¹⁸⁷Re 与 ¹⁸⁶W, 因此 ²⁰³Tl 和 ²⁰⁵Tl 不易受到同量异位素干扰。碰撞模式(KED)易受动能歧视作用的影响降低检测灵敏度。为了提高检测灵敏度, 得到较低检出限, 选择 NO GAS 模式和丰度较大的 ²⁰⁵Tl 进行后续分

析。同时本实验采用在线加入内标²⁰⁹Bi 进行校正消除物理干扰。当仪器分析标准物质和浓度差异较大的样品时,会延长洗涤时间避免记忆效应对实验结果的影响。

2.2 超声浸提条件的优化

样品前处理过程会影响工作场所空气滤膜²⁰⁵Tl 的提取效率,通过对滤膜质控样品(ZK147)进行处理,考察不同条件超声浸提对 NO GAS-ICP-MS 测定结果的影响,结果见图 1。铊为易挥发剧毒金属元素,考虑到健康因素和 ICP-MS 仪器对酸浓度的要求,超声浸提过程中避免使用盐酸和高氯酸,选择 3% 硝酸进行超声浸提。由图 1 可知,3% 硝酸(空白)未检出²⁰⁵Tl,室温超声和 75 °C 超声 2 min 测得值均低于滤膜质控标准值,室温超声 5 min 的测得值低于滤膜质控标准值,而 75 °C 超声 5 min 测定值在质控范围内,室温超声和 75 °C 超声处理 10 和 15 min 测得值均在质控范围内。表明室温超声 2 min,5 min 和 75 °C 超声 2 min 未能有效提取滤膜中²⁰⁵Tl。综上考虑,最终选择 3% 硝酸室温超声浸提 10 min 进行后续实验。

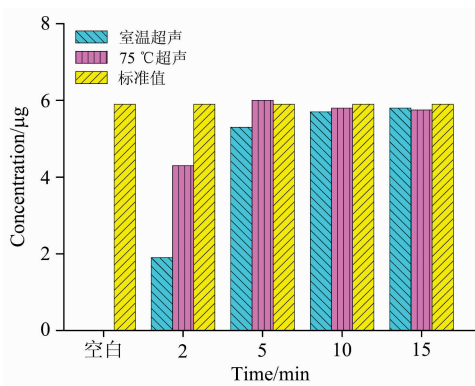


图 1 超声浸提条件对结果的影响

Fig. 1 Effect of ultrasonic extraction conditions on the results

2.3 校准曲线和检出限

取 0.1 mL 1 000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铊标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用 3% 硝酸稀释至刻度,配制成 1 000 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铊标

准应用溶液。临用时分别取 0, 0.01, 0.05, 1, 3 和 8 mL 铊标准应用溶液于 6 个 100 mL 容量瓶中,用 3% 硝酸定容至刻度,配成浓度分别为 0, 0.1, 0.5, 10, 30 和 80 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铊标准系列。在优化的 NO GAS-ICP-MS 工作条件下测定并绘制校准曲线,如图 2 所示,同位素²⁰⁵Tl 在 0~80 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度范围内回归方程为 $Y=0.0092X-0.0018$, $R=0.9999$,具有良好的线性关系。

按照标准差法,以 10 次空白微孔滤膜样品响应值 3 倍标准偏差对应的浓度作为检出限,以 10 倍标准偏差对应的浓度为定量下限^[12-13]。本方法铊及其化合物测定的检出限和定量下限分别为 0.026 和 0.087 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,定量范围分别为 0.087~80 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$;当采样体积为 75 L 时,最低检出浓度为 0.0017 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,最低定量浓度为 0.0057 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

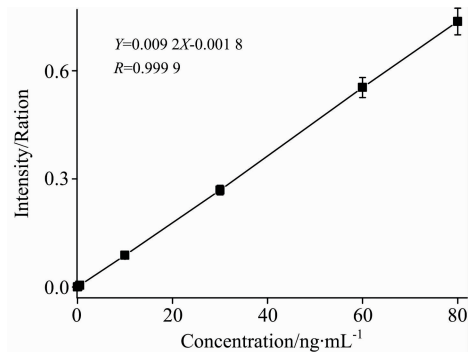


图 2 ICP-MS 法测定工作场所空气中铊及其化合物的校准曲线

Fig. 2 Standard curve equation for determination of thallium and its compounds in workplace air by ICP-MS

2.4 精密度和准确度

取滤膜中铊质量控制样品 ZK147 和 ZK148,按照本工作所建立的新方法进行前处理和检测,以验证该方法的精密度和准确度,结果见表 2。结果表明滤膜中铊质量控制样品的测定值与参考值之间无显著性差异,表明方法的准确性好,相对标准偏差(RSD)为 0.77% 和 0.86%,表明了方法的精密度高。

表 2 方法精密度和准确度 ($n=7$)

Table 2 Precision and accuracy of proposed method

质控样品	测定值/ μg								RSD/%	参考值/ μg
	1	2	3	4	5	6	7	平均		
ZK147	5.68	5.67	5.63	5.64	5.71	5.60	5.72	5.66	0.77	5.9±0.4
ZK148	10.74	10.72	10.68	10.67	10.88	10.86	10.65	10.74	0.86	11.4±0.8

2.5 干扰分析

在 3 张空白微孔滤膜上加入一定量铊标准溶液,同时加入 3 倍含量的工作场所空气中常见的干扰物,密闭放置过夜后按照前述前处理和测定方法进行分析。由表 3 结果可知,滤膜中铊回收率在 97.2%~106.7% 之间,滤膜中 AS, Pb, Mn, Cd 和 Hg 均不会干扰本方法对²⁰⁵Tl 的测定,表明本法抗干扰能力强。

2.6 实际样品分析

随机选取在某省采集的 10 份工作场所实际空气样品,进行超声浸提后,将提取的样品溶液分为两份,按照本工作建立的 NO GAS-ICP-MS 法和国标方法 GBZ/T 300.25—2017 分别进行连续 7 次测定,结果见表 4。NO GAS-ICP-MS 法测得样品溶液中铊及其化合物(以²⁰⁵Tl 计)的浓度为 0.94~44.58 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,相对误差在 0.52%~6.37% 之间。

当采样体积为 75 L 时,空气中铊及其化合物的浓度为 $0.06 \sim 2.97 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。表 4 实验结果也显示出本法的测定值与国标法的测定值具有很好的一致性,且短时间接触容许浓度 c_{STEL} 均在容许范围内。

表 3 其他元素对铊测定的干扰

Table 3 Effect of other elements on the determination of thallium

样品序号	加标值/ μg	干扰元素		测得值/ μg	回收率/%
		种类	含量/ μg		
1	0.30	As, Pb, Mn, Cd, Hg	1.00	0.32	106.7
1	10	As, Pb, Mn, Cd, Hg	30	9.72	97.2
3	60	As, Pb, Mn, Cd, Hg	180	59.1	98.5

表 4 实际样品分析结果($n=7$)Table 4 Analytical results of samples ($n=7$)

样品编号	本法平均值		国标法平均值		相对误差/%
	$\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	
1	3.14	0.21	3.34	0.22	6.37
2	18.22	1.21	17.77	1.18	2.47
3	35.61	2.37	35.32	2.35	0.81
4	44.58	2.97	44.35	2.96	0.52
5	12.32	0.82	12.68	0.85	2.92
6	22.49	1.50	22.98	1.53	2.18
7	38.17	2.54	38.42	2.56	0.65
8	9.12	0.61	9.34	0.63	2.41
9	0.94	0.06	0.97	0.06	3.19
10	33.74	2.25	34.22	2.28	1.42

3 结 论

建立了超声浸提-NO GAS-ICP-MS 法测定工作场所空气中有毒物质铊及其化合物的新方法,利用建立的新方法与国标 GBZ/T 300.25-2017 石墨炉原子吸收光谱法同时对实

际工作场所空气样品进行检测,二者检测结果具有很好的一致性,且该方法对比国标法,具有操作简单、检出限低、线性范围宽和准确度高的优势,能够进行大批量快速痕量工作场所空气样品中铊及其化合物的分析。建立的方法有望成为工作场所空气中铊及其化合物测定的新方法,为人类的健康监护提供可靠的技术支撑。

References

- [1] Maltepe E, Er Elif Ö, Bakirdere S. *Microchemical Journal*, 2020, 158: 105231.
- [2] Xiao T F, Boyle D, Guha Jayanta, et al. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(5): 675.
- [3] Wojtkowiak T, Karbowska B, Zembrzusi W. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 161: 42.
- [4] Aria B, Bakirdere S, Ataman O Y. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 171: 105937.
- [5] John Petera A L, Viraraghavan T. *Environment International*, 2005, 31(4): 493.
- [6] Wu M Y, Shu Y L, Song L L. *Environment International*, 2019, 129: 470.
- [7] Karbowska B. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(11): 640.
- [8] Liu J, Luo X W, Wang I. *Environmental Pollution*, 2017, 224: 445.
- [9] Sturini M, Maraschi F, Cucca L. *Analytical Sciences*, 2009, 25(1): 121.
- [10] Krasnodebskaostrega B, Sadowska M, Piotrowska K. *Talanta*, 2013, 112: 73.
- [11] Wang C L, Chen Y H, Pan J Y. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2010, 29(1): 113.
- [12] GBZ/T 300.1-2017. *Determination of Toxic Substances in Workplace Air-Part 1: General Principles*(工作场所空气有毒物质测定 第 1 部分: 总则). Beijing: Standards Press of China(北京: 中国标准出版社).
- [13] GBZ/T 210.4-2008. *Guide for Establishing Occupational Health Standards-Part 4: Determination Methods of Air Chemicals in Workplace*(职业卫生标准制定指南 第 4 部分: 工作场所空气中化学物质测定方法). Beijing: Standards Press of China(北京: 中国标准出版社).

Determination of Thallium and Its Compounds in Workplace Air by Ultrasonic Extraction-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using No Gas Mode

ZHANG Fei¹, HUA Xia², YOU Fan¹, WANG Bin³, MAO Li^{3*}

1. Sichuan Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610041, China

2. Sichuan Center for Food and Drug Evaluation, Inspection & Monitoring, Chengdu 610017, China

3. School of Public Health, Chengdu Medical College, Chengdu 610500, China

Abstract Thallium (Tl), an extremely toxic metal element, was mainly used to manufacture semiconductors, electronic equipment, pesticide, and rodenticide. The determination of thallium and its compounds in workplace air was of great significance to ensure the health of the occupational people because they posed a potential threat to their physical health. Although trace amounts of thallium were more toxic than other toxic metals in the workplace air, little research was done. At present, atomic absorption spectrometry (AAS) was the main method for thallium assay in workplace air, but this method had some shortcomings. Therefore, we proposed a new method for the determination of thallium and its compounds in workplace air by ultrasonic extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) using No Gas mode. At the sampling point, the short sampling workplace air was sampled by a microporous membrane with an aperture of 0.8 μm according to GBZ 159—2004 method. The effect of ultrasonic extraction conditions on the result was investigated, and the interference and elimination of mass spectrometry were analyzed. The optimized experimental conditions were 3% HNO_3 for ultrasonic extraction of the filter membrane samples for 10 min at room temperature and No Gas mode for ICP-MS analysis. Under the optimal conditions, good linearity was obtained in the range of 0.087 to 80 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, with linear calibration curves of $Y = 0.0092X - 0.0018$ ($R = 0.9999$). The detection limit (LOD) was 0.026 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$. When the sampling volume was 75 L, the minimum detected concentration was 0.0017 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, and the minimum quantitative concentration was 0.0057 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. The precision and accuracy of the method were verified by the quality control samples (thallium quality control samples ZK147 and ZK148 in the filter membrane). The results showed no significant difference between the measured value and the reference value, and the relative standard deviation (RSDs) was 0.77% and 0.86%. Interference analysis of the new method was carried out by adding standard method (common interfering elements with 3 times the thallium content in membranes), and the recovery rate was between 97.2% and 106.7%, indicating that the method had strong anti-interference ability. Comparing with the national standard method of “Determination of toxic substances in workplace air-Part 25: Thallium and its compounds” GBZ/T 300.25—2017 solvent elution-graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), the results of 10 samples were basically consistent. And the proposed method exhibited a simpler operation, lower detection limit, wider linear range and higher accuracy, which met the needs of accurate, rapid, trace and high-throughput determination of thallium and its compounds in samples. The new method is expected to be a new method for the determination of thallium and its compounds in workplace air and can provide reference and basis for health monitoring of specific occupational groups more effectively.

Keywords Ultrasonic extraction; Thallium and its compounds; Workplace air; Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

(Received Sep. 3, 2020; accepted Jan. 19, 2021)

ZHANG Fei and HUA Xia: joint first authors

* Corresponding author