

## 高基质进样-电感耦合等离子体质谱法测定职业接触人员血中铊

张 飞<sup>1,5</sup>, 华 夏<sup>2\*</sup>, 袁家英<sup>3</sup>, 游 钊<sup>1</sup>, 叶仁才<sup>4</sup>, 丁 丽<sup>4</sup>, 赵建美<sup>4</sup>

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. 成都中医药大学, 四川 成都 610032
4. 凉山州疾病预防控制中心, 四川 凉山 615000
5. 成都医学院, 四川 成都 610500

**摘 要** 职业接触人员血中铊浓度可反映其体内暴露的信息。因此, 建立血中铊浓度的检测方法具有非常重要的意义。目前, 国内血中铊检测没有国家标准方法, 国内外文献报道的方法均存在一定缺点。为了获得准确的职业接触人员血中铊浓度, 建立了高基质进样(HMI)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定职业接触人员血中铊含量的方法。通过对等离子体模式和前处理方法进行了选择, 0.20 mL 血样用0.1% Triton X-100+0.5%硝酸混合溶液处理后, 采用在线加入内标的方式对铊含量进行了检测。在最佳的分析条件下, <sup>205</sup>Tl在0.02~4.00  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内线性关系良好,  $Y=0.01033X+0.00012$ , 相关系数(R)为0.9999。最低检出限(detection limit, DL)为0.005  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 最低定量限(quantification limit, QL)为0.02  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 当取样量为0.20 mL, 定容体积为5.00 mL时(血样25倍稀释), 方法检出限(MDL)为0.12  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 方法定量下限(MQL)为0.42  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 测定范围为0.42~100  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在全血样品中添加水平为2.50, 15.0和75.0  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的平均回收率为92.7%~103.8%。每个样品重复测定7次, 批内精密性(RSDs of in-batch)为1.71%~2.81%, 批间精密性(RSDs of interbatch)为2.84%~4.77%, 表明, 该方法的准确度及精密性良好。连续监测50个样品(包括标准溶液、质量控制样品和全血样品), 内标元素<sup>209</sup>Bi的信号变化为±7.7%, 表明方法稳定性较好。将建立的新方法用于30份职业接触人员全血的分析检测, 其中4份血样的铊含量大于方法检出限, 但低于方法定量下限, 其余26份血样均低于方法检出限, 且30份全血样品中铊含量均在平均背景范围内。结果表明30位职业接触人员铊内暴露水平很低, 其工作场所铊对人体基本无潜在的健康影响。该方法简单快速、准确度高、稳定性好, 适用于实际样品的大批量检测。

**关键词** 高基质进样; 气溶胶稀释; 电感耦合等离子体质谱法; 职业接触人员; 全血; 铊

**中图分类号:** R135.99 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)09-2870-05

### 引 言

铊(Thallium, Tl)是一种银白色的剧毒金属, 其对人体的毒性强于汞、镉和铅等金属元素<sup>[1-2]</sup>。铊常见于轻工业和重工业的生产和作业过程中<sup>[3-4]</sup>。短时间内接触大量铊后可出现接触反应, 如头晕、头痛、乏力、咽部烧灼感、恶心、呕吐、腹痛等一过性症状<sup>[5]</sup>。长时间低剂量或者短时间高剂量暴露在铊环境中, 也可引起慢性中毒或者急性中毒。慢性铊中毒起病隐袭, 可出现周围神经、视神经损害及脱发等症

状; 急性铊中毒可出现多水平的神经系统损害, 其周围神经病变以下肢为主<sup>[5-6]</sup>。据报道, 全血铊浓度的平均背景为0.05~0.5  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 中毒水平为8~800  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 致死浓度为4  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[7]</sup>。对血液中铊浓度进行监测, 可为评价其对人体的危害程度及健康影响提供依据。因此, 全血中铊浓度的检测对于接触铊劳动者的职业健康具有非常重要的意义<sup>[8]</sup>。

目前, 国内血中铊没有国家标准检测方法, 国内外文献报道的方法有伏安法(voltammetry)、中子活化分析(neutron activation analysis)和原子吸收光谱法(atomic absorption

收稿日期: 2021-07-17, 修订日期: 2021-10-25

基金项目: 四川省疾病预防控制中心自立科研课题(ZX201905), 四川省科技计划项目(2022YFS0374)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

\* 通讯作者 e-mail: Hyuxiao1019@163.com

spectrometry, AAS)等<sup>[9-11]</sup>。AAS是研究相对较多的方法,但因血液的基体复杂及AAS方法背景吸收较强,AAS用于血中铈检测时,需要对血液样品进行彻底消解破坏有机物或者需要对标准溶液进行基体匹配,才可能避免因样品与标准溶液的原于化温度与原于化速率不一致而导致测定结果的偏差<sup>[12]</sup>。样品微波消解或者湿法消解酸用量大、耗时长;对标准溶液进行基体匹配操作繁琐。

电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)是一种无机元素和同位素分析测试技术,具有检出限低、动态线性范围宽及分析速度快等优点<sup>[13]</sup>,已经成功应用于环境、食品及医药等研究领域中元素的分析<sup>[14-16]</sup>,但ICP-MS用于职业接触人员全血中铈的分析却很少报道。本研究利用高基质进样(high matrix introduction, HMI)方法,建立并优化了全血中铈的HMI-ICP-MS检测方法,具有较高的准确度和稳定性,可为制定国家标准方法提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent7700X电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent公司);肝素钠采血管(江苏康健医疗用品有限公司);PL-J40D型恒温水浴超声仪(东莞康士洁超声波科技有限公司);Milli-Q® Reference纯水机(美国Millipore公司)。

Tl元素标准溶液( $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,国家有色金属及电子材料分析测试中心);AG-INTSTD-ASL-1内标溶液(美国AccuStandard公司);Serorm Trace Elements Whole Blood L-2冻干全血质量控制样品和Serorm Trace Elements Whole Blood L-3冻干全血质量控制样品(挪威SEROAS公司);BV-III硝酸(北京化学试剂研究所)。实验用水均为超纯水( $18.2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ )。

### 1.2 样品采集与预处理

全血样品采集与预处理:用肝素钠为抗凝剂的采血管采集职业健康检查人群肘静脉血3.00 mL。全血样品的采集与分析经过伦理委员会批准,且被采集者知情同意。采集的全血样品置于 $-70\ ^\circ\text{C}$ 条件下保存,试验前一天取出 $4\ ^\circ\text{C}$ 条件下解冻,临用时取出恢复至室温。同时在采样现场,用采血针抽取3.00 mL超纯水到采血管,其余步骤与样品采集相同,作为样品空白。

恢复至室温的样品充分摇匀后,准确移取0.20 mL至15 mL离心管中,加入4.8 mL 0.1% Triton X-100+0.5%硝酸混合溶液,涡旋振荡后, $8\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5 min后取上清液测定。同时做全程序空白对照(用超纯水代替样品,用与样品前处理相同的试剂和步骤进行操作)。

冻干全血质量控制样品的预处理:向冻干全血中准确加入3.00 mL纯水,轻轻震荡30 min后,准确移取0.20 mL至15 mL离心管中,其余操作同全血样品预处理。

### 1.3 方法

使用 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的Li, Y和Co等元素的混合液作为质谱调谐液,优化各项仪器参数,具体参数见表1。在仪器最

优的工作条件下,在线加入 $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ ^{209}\text{Bi}$ 内标溶液,分别测定标准溶液、空白溶液和样品溶液。以 $^{205}\text{Tl}$ 浓度为横坐标,以 $^{205}\text{Tl}$ 与 $^{209}\text{Bi}$ 的计数值(counts per second, CPS)比值为纵坐标绘制标准曲线并计算溶液中铈浓度。若测定结果超过本法的测定范围,用0.1% Triton X-100+0.5%硝酸混合溶液加大稀释倍数后再进行测定。

表1 高基质进样-电感耦合等离子体质谱条件  
Table 1 Instrumental parameters for HMI-ICP-MS

参数	设定值
RF power	1 550 W
Cool gas flow	$15.0\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Auxiliary gas flow	$0.90\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Plasma gas flow	$15\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Nebulizer pump speed	$0.1\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$
Carrier gas flow rate	$1.05\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
Acquisition mode	Mass spectrogram
Tuning mode	No Gas
Plasma mode	HMI

## 2 结果与讨论

### 2.1 等离子体模式选择

生物样品的基体成分比较复杂,其中电解质、蛋白质和有机化合物等含量一般较高<sup>[7, 17]</sup>,痕量元素的ICP-MS分析易受到来自样品基质产生的干扰。试验中,要对样品进行前处理和大倍数稀释后得到低浓度的总溶解固体(TDS)来减少干扰造成的分析结果误差。传统消解技术对样品进行前处理虽可减少基质效应对分析过程产生的影响,但是这样增加了样品的处理时间和成本,同时也增加了污染的机率。常规稀释法易造成检出限变差、废液体积增加及污染可能性增加的缺点。HMI是采用由计算机控制且可重现的“气溶胶稀释”(采用洁净、干燥的氩气稀释样品)来减少基体的抑制效应。HMI可以简单的非基质匹配校准进行样品分析,增加高基质样品分析的准确性和减少操作复杂性。因此,为获得操作简单、分析速度快和准确度高的分析方法,选择HMI等离子体模式进行后续试验。

### 2.2 样品前处理方法的选择

进一步考察HMI等离子体模式下,冻干全血质量控制样品用不同条件处理对铈ICP-MS测定结果的影响。分别准确移取0.20 mL溶解好的冻干全血质量控制样品溶液至15 mL离心管中,分别按照以下方法进行处理:方法1,加入浓硝酸500  $\mu\text{L}$ 和过氧化氢200  $\mu\text{L}$ ,静置10 min后,将离心管放置于 $90\ ^\circ\text{C}$ 水浴溶解1 h(消解过程中盖子稍微拧松)。待消解完成后,使消解溶液降至室温(可采用冰水浴迅速降温),旋开离心管盖,加水定容至5.00 mL待测;方法2,加入浓硝酸500  $\mu\text{L}$ ,其余步骤同方法1;方法3,加入4.8 mL 0.1% Triton X-100+0.5%硝酸混合溶液,涡旋振荡后, $8\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心5 min后取上清液测定;方法4,加入4.8 mL 1% Triton X-100+0.5%硝酸混合溶液,其余同方法3;方法5,

加入 4.8 mL 0.1% Triton X-100+0.1% 硝酸混合溶液, 其余同方法 3。每种方法在半个月内进行 6 次平行预处理和测定, 结果见表 2。方法 1 和方法 2 测定结果除个别值超过质控值参考范围外, 其余测定结果均在参考范围内, 偏离可能是样品处理过程的污染造成的。方法 3、方法 4 和方法 5 这 3

种曲拉通稀释前处理方法测定结果均在质量控制样品参考值范围内, 表明 3 种稀释液均能够溶解细胞膜使全血中的铊释放到溶液中。曲拉通稀释前处理方法较酸消解方法简单快速且污染机率较小, 为获得分析结果更高的稳定性和准确度, 本试验选用方法 3 进行全血样品分析。

表 2 不同处理方法血中铊的 HMI-ICP-MS 分析结果 ( $n=6$ )

Table 2 Analytical results of thallium in blood under different treatments by HMI-ICP-MS ( $n=6$ )

冻干全血质量控制样品	方法	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	精密度/%	误差/%	参考值范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
L-2	1	11.7, 10.9, 11.0, 11.4, 11.0, 12.8	6.28	11.9	10.1(8.1~12.1)
	2	11.0, 10.5, 11.5, 10.2, 10.7, 9.75	5.77	4.79	
	3	10.6, 10.8, 10.2, 9.91, 10.7, 10.6	3.26	3.52	
	4	11.2, 11.2, 11.9, 10.9, 11.6, 10.8	3.71	10.4	
	5	10.3, 11.1, 11.3, 11.1, 10.7, 10.2	4.25	6.34	
L-3	1	32.7, 31.5, 34.4, 33.8, 30.9, 34.2	4.45	3.39	31.8(29.0~34.5)
	2	34.4, 33.9, 31.1, 33.8, 34.7, 32.6	4.02	4.84	
	3	33.4, 31.9, 33.8, 31.8, 32.4, 32.5	2.47	2.55	
	4	33.8, 32.9, 34.3, 34.5, 31.3, 32.2	3.80	4.12	
	5	33.5, 34.5, 32.1, 33.1, 34.2, 33.2	2.56	4.89	

## 2.3 方法性能指标

### 2.3.1 线性范围与检出限

用 5%  $\text{HNO}_3$  配制浓度为  $0.20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  Tl 标准应用溶液, 临用时, 用 1%  $\text{HNO}_3$  逐级稀释, 配制成浓度为 0.00, 0.08, 0.20, 0.40, 0.80, 2.00 和  $4.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  Tl 标准系列

溶液。在优化的工作条件下测定铊标准系列溶液和内标的 CPS 强度[图 1(a)], 并以二者 CPS 比值为纵坐标, 以铊浓度为横坐标, 绘制标准曲线[图 1(b)], 回归方程为  $Y = 0.01033X + 0.00012$ ,  $R = 0.9999$ , 具有良好的线性关系。

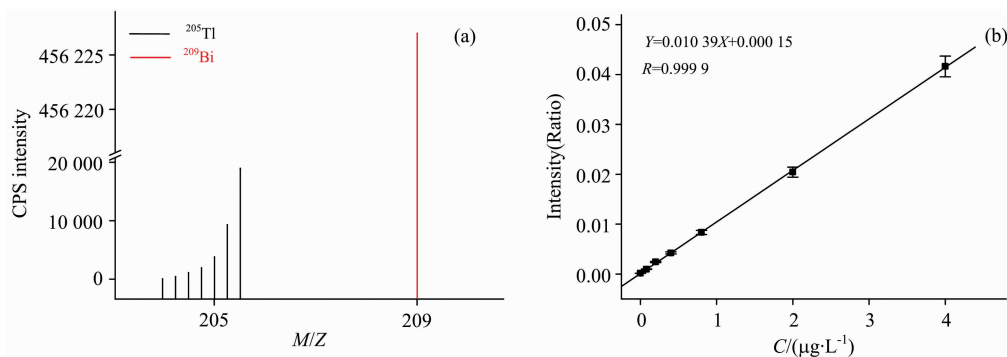


图 1 标准系列和内标质谱图(a); 铊的标准曲线(b)

Fig. 1 Mass spectrogram of standard series and internal standard (a); Standard curve equation of thallium (b)

在最优的仪器条件下连续测定 10 次空白溶液, 以空白溶液响应值 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限<sup>[18]</sup>。空白溶液测得的检出限为  $0.005 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 定量限为  $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 本方法取样量为 0.20 mL, 定容体积为 5.00 mL, 方法检出限为  $0.12 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 方法定量下限为  $0.42 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 测定范围为  $0.42 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (以血样 25 倍稀释计)。

### 2.3.2 精密度和准确度

采用在采集的职业接触人员全血样品中加标回收的方式评估方法的准确度和精密度。分别制备高、中、低三个水平的加标样品, 按照建立的方法进行 7 次平行预处理和测定进行加标回收实验和批内精密度; 在实验室重复 7 次预处理和

测定进行加标回收实验和批间精密度<sup>[19]</sup>。由检测结果(表 3)可知, 血中铊的平均回收率在 92.7%~103.8%, RSD 为 1.71%~4.77%, 表明, 本方法的准确度及精密度良好。

### 2.3.3 方法稳定性

在 HMI-ICP-MS 条件下, 通过连续监测 50 个样品(包括标准溶液、质量控制样品和采集的全血样品)内标元素  $^{209}\text{Bi}$  的 CPS 信号变化评估该方法的稳定性。CPS 信号的变化(图 2)为 +7.7%, 表明方法稳定性较好。

### 2.3.4 实际样品检测

为了验证建立的新方法在实际样品检测中的实用性, 对采集的 30 份职业接触人员全血进行铊浓度测定, 每个样品重复测定 3 次。测定时按照 10% 的比例进行平行测定, 并且

表 3 方法回收率与精密度 (n=7)

Table 3 Recovery and precision of the method (n=7)

本底 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	加标 /( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测得值/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率 /%	批内精密度 /%	批间精密度 /%
<0.42	2.50	2.63, 2.70, 2.60, 2.59, 2.55, 2.61, 2.49	103.8	2.52	—
		2.71, 2.45, 2.61, 2.44, 2.57, 2.38, 2.64	101.7	—	4.77
<0.42	15.0	15.2, 15.7, 16.3, 15.3, 15.2, 15.6, 16.1	104.2	2.81	—
		15.4, 14.0, 14.2, 15.4, 14.9, 15.1, 13.9	92.7	—	4.44
<0.42	75.0	75.6, 74.8, 73.7, 72.9, 75.2, 72.1, 74.3	98.8	1.71	—
		75.4, 76.5, 77.3, 72.9, 71.2, 74.6, 73.6	99.3	—	2.84

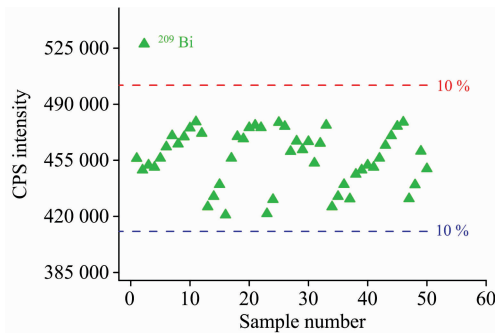


图 2 内标元素信号的变化

Fig. 2 Variation of internal standard element signals

每进行 10 个样品测定后进行质量控制样品测定, 作为检测过程中的质量控制手段。样品空白与试剂空白均为未检出。30 份样品中有 4 份铊含量(分别为 0.198, 0.234, 0.212 和 0.292  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )大于方法检出限, 但低于方法定量限, 其余 26 份血样均低于方法检出限, 且 30 份血样铊含量均在平均背景范围内, 表明 30 位职业接触人员铊内暴露水平很低, 其工作场所铊对人体基本无潜在的健康风险。

### 3 结 论

建立了 HMI-ICP-MS 法测定职业接触人员血中有毒物质铊的检测方法, 通过对等离子体模式和样品前处理的选择, 提高了方法的准确度、精密度和稳定性。本方法操作简单、快速, 实用性强, 对职业接触人员全血中铊含量的测定实用性很强。

### References

[ 1 ] Ari B, Bakirdere S, Ataman O Y. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2020, 171(9): 105937.  
 [ 2 ] Liu J, Luo X W, Sun Y Q et al. Environment International, 2019, 126: 771.  
 [ 3 ] Zavaliy L B, Petrikov S S, Simonova Y et al. Toxicology Reports, 2021, 8(1): 277.  
 [ 4 ] Matsukawa T, Chiba M, Shinohara A et al. Forensic Science International, 2018, 291(12): 230.  
 [ 5 ] GBZ 226—2010 Diagnostic Criteria of Occupational Thallium Poisoning(GBZ 226—2010 职业卫生铊中毒诊断标准). Beijing: People’s Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社).  
 [ 6 ] Eghtesadi R, Safavi S, Shahmirzayi F et al. International Journal of Pharmaceutical Research, 2019, 11(3): 322.  
 [ 7 ] Solovoyev N D, Ivanenko N B, Ivanenko A A. Biol Trace Elem Res, 2011, 143(1): 591.  
 [ 8 ] YANG Jun, DIAO Man-ying, WU Yong-ping(杨 君, 刁满盈, 武永平). Mil. Med. Sci.(军事医学), 2020, 44(9): 702.  
 [ 9 ] Lee G, Lee H M, Uhm Y R, et al. Electrochem Commun, 2008, 10(12): 1920.  
 [10] Das A K, Chakraborty R, Cervera M L, et al. Anal. Bioanal. Chem., 2006, 385: 665.  
 [11] YANG Fu-cheng(杨福成). China Occupational Medicine(中国职业医学), 2009, 36(6): 502.  
 [12] ZHANG Qin-long, GAO Ge(张钦龙, 高 舸). Chin. J. Ind. Hyg. Occup. Dis.(中华劳动卫生职业病杂志), 2016, 34(4): 302.  
 [13] YUAN Jun-jie, XIE You-zhuan, HAN Chen, et al(袁君杰, 谢幼专, 韩 辰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2014, 34(9): 2533.  
 [14] LIU Hui-jia, XU Jian-ling, MA Wen, et al(刘慧佳, 徐建玲, 马 文, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2021, 49(5): 839.  
 [15] HU Gui-xia, CAO Mei-ping, ZHANG Yan-feng(胡桂霞, 曹美萍, 张燕峰). Journal of Food Safety & Quality(食品安全质量检测学报), 2021, 12(10): 3902.  
 [16] GAO Li-qiong, WANG Xiu-xiu, LIN Li-qin, et al(高丽琼, 王秀秀, 林丽琴, 等). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2021, 31(7): 797.  
 [17] ZHANG Miao, ZHENG Lei, DING Liang(张 淼, 郑 磊, 丁 亮). Environmental Chemistry(环境化学), 2020, 39(9): 2421.  
 [18] GBZ/T 210.5—2008 Guide for Establishing Occupational Health Standards-Part 5: Determination Methods of Chemicals in Biological

Materials(GBZ/T 210.5—2008 职业卫生标准制定指南 第 5 部分: 生物材料中化学物质测定方法). Beijing: People's Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社).

[19] GBZ/T 295—2017 General Principles of Biological Monitoring Method in Occupational Population(GBZ/T 295—2017 职业人群生物监测方法 总则). Beijing: People's Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社).

## Determination of Thallium in Blood of Occupational Exposed Population by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With High Matrix Introduction

ZHANG Fei<sup>1,5</sup>, HUA Xia<sup>2\*</sup>, YUAN Jia-ying<sup>3</sup>, YOU Fan<sup>1</sup>, YE Ren-cai<sup>4</sup>, DING Li<sup>4</sup>, ZHAO Jian-mei<sup>4</sup>

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. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610032, China

4. Liangshan Zhou Center for Disease Control and Prevention, Liangshan 615000, China

5. Chengdu Medical College, Chengdu 610500, China

**Abstract** Thallium in the blood of occupationally exposed population may reflect their exposure in vivo. Therefore, it is very important to establish a method to determine thallium in blood. At present, there is no national standard method for the determination of thallium in blood in China, and the methods reported in domestic and foreign literature have some shortcomings. In order to obtain accurate thallium concentration in the blood of occupationally exposed population, a new method was developed for thallium in blood by inductively coupled plasma mass spectrometry with high matrix injection. In this study, plasma mode and pretreatment method were selected. After the 0.20 mL sample was pretreated with the mixed solution of 0.1% Triton X-100 and 0.5% nitric acid, the thallium content was detected by adding internal standard online. Under the optimal conditions, good linearity was obtained in the concentration range of 0.02~4.00  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  with a linear calibration curve of  $Y = 0.01033X + 0.00012$  ( $R = 0.9999$ ). The detection limit (DL) and the quantitative limit (QL) were 0.005 and 0.02  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . When the sample volume and constant volumes were 0.20 and 5.00 mL respectively, the method detection limit (MDL) and the method quantitative limit (MQL) were 0.12 and 0.42  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the analytical range of this method was 0.42~100  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . The average recoveries at three fortified levels (2.50, 15.0 and 75.0  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) were 92.7%~103.8%. The relative standard deviations of in-batch (RSDs of in-batch) ranged from 1.71% to 2.81%, and the relative standard deviations of interbatch ranged from 2.84% to 4.77%, which indicated the accuracy precision of the method were good. The signal variation of <sup>209</sup>Bi internal standard isotope in 50 samples(including standard solution, quality control samples and whole blood samples) was less than 7.7%, which showed that the method had good stability. The established method was successfully applied to the analysis of 30 whole blood samples in the occupational exposed population. Four samples were above the MDL, but below the MQL. The other 26 samples were below the MDL and all the 30 samples were within the average background range. This method was simple, rapid, accurate and stable and suitable for analysing of large quantities of actual samples. The results showed that the exposure level of thallium was shallow in vivo, and there was no potential health risk of thallium to 30 professional contacts in their workplace.

**Keywords** High matrix introduction; Aerosol dilution; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Occupationally exposed population; Whole blood; Thallium

(Received Jul. 17, 2021; accepted Oct. 25, 2021)

\* Corresponding author