· 监测与检验 ·

三重四极杆-电感耦合等离子体质谱直接测定血和尿液中锰、铬、镍

杨翔, 仲立新, 韩磊, 李晔, 王宏毅, 刘立, 顾振扬

(江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210028)

摘要: 目的 建立三重四极杆-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS/MS)测定血、尿液中锰(Mn)、铬(Cr)、镍(Ni)的检测方法。**方法** 采用 0.01%Triton X-100 和 0.4%硝酸的稀释液, 将血和尿液稀释 20 倍后直接对 ICP-MS/MS 的碰撞模式和反应模式进行比较分析, 选定最优方法。**结果** 在氨气反应模式下直接检测血液和尿液中的 Mn、Cr、Ni, 锗(Ge)作为内标元素。方法的相关系数(r)>0.999 9, Cr, Mn, Ni 3 种元素尿液中的检出限分别为 0.097、0.200、0.481 μg/L; 血液中的检出限分别为 0.214、0.340、0.669 μg/L。尿液和血液中的低、高浓度加标回收率为 85.14%~102.86%, 批内精密度 0.31%~4.07%, 批间精密度 0.44%~4.98%。**结论** 本方法检出限低, 精密度和准确度较好, 为快速、准确地批量检测职业接触人群血、尿样本提供了新的技术支持。

关键词: 锰; 铬; 镍; 三重四极杆-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS/MS); 氦气碰撞模式; 氨气反应模式; 全血; 尿液

中图分类号: R446 **文献标识码**: A **文章编号**: 1002-221X(2025)06-0670-05 **DOI**: 10.13631/j.cnki.zggyyx.2025.06.018

Direct determination of manganese, chromium, and nickel in blood and urine by triple quadrupole-inductively coupled plasma mass spectrometry

YANG Xiang, ZHONG Lixin, HAN Lei, LI Ye, WANG Hongyi, LIU Li, GU Zhenyang

(*Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention*, *Nanjing*, *Jiangsu* 210028, *China*)

Abstract: Objective To establish a method for determination of manganese (Mn), chromium (Cr) and nickel (Ni) in blood and urine by triple quadrupole-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS/MS). **Methods** Blood and urine samples were diluted 20 times with 0.01% Triton X-100 and 0.4% HNO_4, and the collision mode and reaction mode of ICP-MS/MS were directly compared and analyzed to select the optimal method. **Results** Mn, Cr, and Ni in blood and urine were detected directly under ammonia reaction mode, and germanium (Ge) as the internal standard. The correlation coefficient (r) was > 0.999 9. The detection limits of Cr, Mn and Ni in urine were 0.097, 0.200 and 0.481 μg/L, respectively. The detection limits in blood were 0.214, 0.340 and 0.669 μg/L, respectively. The recoveries of low and high concentration spiked in urine and blood were 85.14%—102.86%, the intra-batch precision was 0.31%—4.07%, and the inter-batch precision was 0.44%—4.98%. **Conclusion** This method has low detection limits, good precision and accuracy, and provides a new technical support for rapid and accurate batch dection of blood and urine samples of occupational exposure population.

Keywords: manganese; chromium; nickel; triple quadrupole-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS/MS); helium collision mode; ammonia reaction mode; whole blood; urine

职业接触锰(Mn)的人群, 神经系统首当其冲受到损害, 呼吸系统也会因吸入锰尘或锰烟出现咳嗽、呼吸困难等症状, 生殖系统功能亦可能受到不良影响[1]。铬(Cr)对人体的危害主要体现在对皮肤黏膜的损害, 长期接触铬化合物亦会引发肺部纤维化等病变, 且六价铬化合物具有明确致癌性, 增加患癌风险[2-3]。镍(Ni)可致职业接触者皮肤过敏, 引发接触性皮炎, 吸入镍及其化合物会造成呼吸道刺激、肺部纤维化等问题, 同样也具有致癌作用[4]。

鉴于锰、铬、镍对职业接触人群健康的潜在威胁, 对其在人体生物样本如血、尿液中的含量进行准确检测具有重要的意义。现行的标准检测方法主要是以原子吸收光谱法[5-8]为主, 因存在检测效率低, 灵敏度衰减较快, 对分析人员要求较高等问题, 难以满足批量样本快速准确检测的要求。

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有灵敏度高、多元素检测能力强等优势, 被广泛用于痕量元素的测定[9-11]。但其在复杂基质中易受质谱干扰而制约了检

基金项目: 江苏省医学重点学科(ZDXK202249); 江苏省科技计划专项资金(重点研发计划社会发展)项目(BE2022803)

作者简介: 杨翔(1999—), 男, 技师, 主要从事职业卫生理化检验工作。

通信作者: 仲立新, 主任技师, E-mail: 1337991182@qq.com

测准确性[12-13]。传统碰撞/反应池(CRC)或高分辨率(HR)模式虽可部分消除干扰，却可能因灵敏度或引入新干扰源而影响检测效果。为此，本研究引入三重四极杆-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS/MS)作为 ICP-MS 的扩展[14]，通过双重质量筛选(MS/MS 模式)和精准反应气体控制(氦气、氨气)显著提升抗干扰能力[15]。第一级四极杆(Q1)预选目标离子，第二级(Q2)结合反应池，可有效消除多原子干扰及双电荷效应[16-17]，同时降低背景噪声和检测限[18]。ICP-MS/MS 在复杂基质中展现出更高的准确性和灵敏度，为直接测定血、尿液中 Mn、Cr、Ni 的含量提供了新思路[19]。本研究旨在建立一种快速、准确，且适合批量样本检测的方法，从而精准评估职业接触人群的金属暴露水平，为早期预防和干预职业性疾病提供有力的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂 Milli-Q 纯水机，美国密理博公司；NexION 5000G 型三重四极杆-电感耦合等离子体质谱仪，美国 Perkin Elmer 公司；硝酸(HNO_4)，晶瑞电子材料股份有限公司；Cr、Mn、Ni、锗(Ge)单元素标准溶液(1 000 μg/ml)，国家有色金属及电子材料分析检测中心；高纯氩气(99.999%)、高纯氦气(99.999%)、高纯氨气(99.999%)；质谱调谐液 200 ng/L 的铍(Be)、铈(Ce)、铁(Fe)、铟(In)、锂(Li)、镁(Mg)、铅(Pb)、铀(U)混合溶液，美国 Perkin Elmer 公司；抗凝新生牛血(货号：20250120)，上海羽哚生物科技有限公司；50 ml 离心管，康宁；50 ml 容量瓶，普兰德；Recipe 血微量元素质控品 level Ⅱ、Ⅲ，Recipe 尿微量元素质控品 level Ⅰ、Ⅱ；Seronorm 微量元素全血质控品 L-2；实验用水为超纯水，电阻率 18.2 MΩ·cm，Milli-Q 超纯水机制备。所用器皿均用 5%硝酸浸泡过夜，再用超纯水冲洗、晾干待用。

1.2 仪器工作条件 采用 NexION 5000G 型三重四极杆-电感耦合等离子体质谱仪进行检测。采用石英同心雾化管、旋流雾室以及三通道蠕动泵构成的进样系统。在线内标加入进行校正，使用高纯氨气为反应气体通过动态反应池模式(DRC)去除干扰。通过优化调节到最佳条件进行样本检测。仪器工作参数见表 1。

1.3 实验条件

1.3.1 样本采集与预处理 采用肝素钠为抗凝剂的采血管采集血液样本，以 50 ml 离心管采集尿液样本，尽快测定尿液相对密度。临用前将待测样本从 4 ℃冰箱取出恢复至室温[20]，充分震荡混匀后准确移取 0.5 ml 样本于 15 ml 离心管中，加入 0.4%硝酸+0.01% Triton X-100 稀释溶液定容至 10 ml，直接上机测定。冻干微量元素质控品预处理：预先按照标物证书中的步骤制成液体质控样品，超声震荡混匀后同样本步骤处理。

表 1 NexION5000G 型 ICP-MS/MS 仪器工作条件

工作条件	氨气反应模式
雾化器流量(NEB)	0.95
辅助气流量(L/min)	1.2
等离子体气流量(L/min)	16
ICP 射频功率(W)	1 600
四极杆离子偏转器固定电压(V)	−12
超锥 park 电压(V)	4
OmniRing park 电压(V)	−200
内目标透镜电压(V)	2
外目标透镜电压(V)	−0.5
偏转出口电压(V)	−8
差分孔电压(V)	−4
池偏置电压(CRO)(V)	−2
轴向场电压(AFT)(V)	150
Q3 交流四极杆偏置电压(V)	−7
Q3 四极杆偏置电压(QRO3)(V)	−10
模拟电压(V)	−1 650
脉冲电压(V)	850
停留时间(ms)	100
扫描次数	20
重复次数	3

1.3.2 标准溶液系列 取 Mn、Cr、Ni 单元素标准溶液(1 000 μg/ml)，用 0.4%硝酸+0.01% Triton X-100 稀释液逐级混合稀释为浓度 50 μg/L 的中间储备溶液，临用时取中间储备溶液逐级稀释为 0、0.10、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00 μg/L 混合标准溶液系列。

1.3.3 混合内标工作溶液 取 Ge 单元素标准溶液(1 000 μg/ml)，用 0.4%硝酸+2%甲醇稀释液稀释为 500 μg/L 的内标溶液。

2 结 果

2.1 不同模式下仪器条件的优化和稀释倍数的选择 仪器自动优化后，用质谱调谐液对仪器进行调谐，保证 CeO/Ce<3%，Ce^{++}/Ce<3%，再对不同模式下的主要参数进行调整。使用 0.4%硝酸+0.01%Triton X-100 稀释液将抗凝新生牛血进行 10、20 倍稀释；将无职业接触的正常人尿液进行 5、10、20 倍稀释，最终定容为 10 ml，分别在氦气碰撞模式(helium KED)和氨气反应模式(ammonia DRC)下进行检测，通过在不同稀释倍数下背景干扰比较，综合考虑血、尿液中的盐度，仪器的抗污染能力以及样本数量等因素，选择

最佳稀释 20 倍。

实验采用背景等效浓度(BEC)作为条件优化的评价标准，以无职业接触的正常人尿液和抗凝新生牛血作为基体空白，加标 1 μg/L Mn、Cr、Ni 混合溶液作为加标样本，以稀释液作为试剂空白，分别检测净强度，通过改变气体流量，将加标样本和基体空白分别扣除试剂空白后计算比值(R)，即 R=(加标样本-试剂空白)/(基体空白-试剂空白)，以确定氦气碰撞模式下和氨气反应模式下的最佳流量。结果发现，氦气碰撞模式下，氦气流量为 4.0 L/min 时最优；氨气反应模式下，氨气气流在 0.6 L/min 并且抑制参数 q(rejection parameter q，RPq)为 0.55 时最优。

2.2 同位素的选择 依同位素“丰度大、干扰小”的原则，选择^{52}Cr、^{55}Mn 作为测定元素，以^{74}Ge 作为内标元素。考虑到 Ni 最大丰度时有^{58}Fe 的干扰，血基质中 Fe 元素含量较高，故选择第二丰度^{60}Ni 作为测定质荷比。

2.3 标准曲线以及检出限 按照 1.3.2 配制混合标准系列，以^{74}Ge 作为内标元素。在氦气碰撞模式下和氨气反应模式下测定，绘制标准曲线。以浓度为横坐标，信号强度为纵坐标。表 2 显示，氨气反应模式下各元素相关系数(r)>0.999 9；氦气碰撞模式下各元素 r>0.999 8。

在最优条件下，连续测定 11 次无职业接触者的血液样本空白和尿液样本空白，计算各元素标准偏差，参考国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)标准，计算检测限 CL=3 s。本实验用抗凝新生牛血和无职业接触的正常人尿液作为样本空白，稀释 20 倍后测定[21]。表 2 显示，氨气反应模式下，尿液^{52}Cr、^{55}Mn、^{60}Ni 的检出限分别为 0.097、0.200、0.481 μg/L，血液检出限分别为 0.214、0.340、0.669 μg/L；氦气碰撞模式下，^{52}Cr、^{55}Mn、^{60}Ni 尿液检出限分别为 0.248、0.359、0.541 μg/L，血液检出限分别为 0.414、0.735、0.689 μg/L。本实验初步选择氨气反应模式。

表 2 实验标准曲线及检出限结果

模式	元素	相关系数	斜率	截距	斜率标准偏差	截距标准偏差	背景等效浓度	检出限(μg/L)	
								尿液	血液
氨气反应	^{52}Cr	0.999 98	0.010 90	0.000 00	0.000 03	0.000 00	0.405 49	0.097	0.214
	^{55}Mn	0.999 96	0.018 03	0.000 00	0.000 07	0.000 00	0.187 73	0.200	0.340
	^{60}Ni	0.999 97	0.002 63	0.000 00	0.000 01	0.000 00	0.279 38	0.481	0.669
氦气碰撞	^{52}Cr	0.999 88	0.000 78	0.000 00	0.000 01	0.000 00	0.475 15	0.248	0.414
	^{55}Mn	0.999 81	0.000 34	0.000 00	0.000 00	0.000 00	0.294 08	0.359	0.735
	^{60}Ni	0.999 84	0.000 45	0.000 00	0.000 00	0.000 00	0.290 59	0.541	0.689

2.4 样品加标回收实验和精密度 在选定条件下，分别取无职业接触的正常人尿液和抗凝新生牛血样本，设置空白组、低浓度(5.0 μg/L)和高浓度(40.0 μg/L)加标组，连续测定 6 次，取平均值计算加标回收率。连续测定 3 d，得到 3 种元素的批间精密度和批内精密度。

在氨气反应模式下血液和尿液各元素回收率为 85.14%~102.86%，批内精密度 0.31%~4.07%，批间精密度 0.44%~4.98%；在氦气碰撞模式下血液和尿液各元素回收率 80.92%~104.33%，批内精密度 0.86%~4.65%，批间精密度 0.71%~6.24%。结果见表 3，表 4。比较发现，氨气反应模式下的方法具有更好的准确度和精密度。相较氦气碰撞模式，氨气反应模式 r>0.999 9，痕量检测时会更具有优势。由于^{52}Cr、^{55}Mn 在血、尿液中本底值较高，在低浓度下的回收率氨气反应模式明显更佳。综合以上数据本实验最终选择氨气反应模式。

2.5 标准物质分析 为进一步确认本方法的准确性，本研究采用 Urine Recipe Ⅰ，Urine Recipe Ⅱ，Blood Recipe Ⅱ，Blood Recipe Ⅲ，Blood Seronorm L-2 5 种尿液和血液标准参考物质进行分析。由表 5 可见，测定值均在参考值可接受范围之内。

表 3 3 种元素不同浓度溶液在血和尿液中的回收率[%]

基质	组别	氨气反应模式			氦气碰撞模式		
		^{52}Cr	^{55}Mn	^{60}Ni	^{52}Cr	^{55}Mn	^{60}Ni
尿液	低浓度加标	101.29	97.40	92.40	95.15	104.17	92.30
	高浓度加标	102.86	102.24	96.62	100.98	104.33	97.71
血液	低浓度加标	97.43	85.14	91.67	86.38	80.92	89.09
	高浓度加标	101.67	98.98	94.63	100.66	101.69	96.30

3 讨 论

血液和尿液中 Mn、Cr、Ni 的国标检测方法仍以原子吸收为主，由于原理问题，在检测大量样本的情况下，原子吸收难以满足快速、准确且稳定的检测要求。目前使用 ICP-MS 检测血、尿中痕量元素的方法[22-23]较多，ICP-MS/MS 相对 ICP-MS，在碰撞/反应池前后设双四极杆独立控制离子反应，筛选一定质荷比的离子进入碰撞/反应池，减少多原子干扰，从而

表 4　3 种元素不同浓度溶液在血和尿液中批内/间精密度［%］

基质	组别	批内						批间					
		氨气反应模式			氦气碰撞模式			氨气反应模式			氦气碰撞模式		
		^{52}Cr	^{55}Mn	^{60}Ni	^{52}Cr	^{55}Mn	^{60}Ni	^{52}Cr	^{55}Mn	^{60}Ni	^{52}Cr	^{55}Mn	^{60}Ni
尿液	低浓度加标	4.07	2.97	2.21	4.65	3.63	2.59	2.55	4.04	3.45	2.02	5.67	1.12
	高浓度加标	1.58	1.47	1.65	1.54	1.10	2.35	2.19	3.74	2.37	0.58	2.24	0.21
血液	低浓度加标	1.40	1.07	1.87	3.62	1.50	4.12	2.40	4.98	4.23	0.71	6.24	1.08
	高浓度加标	0.63	0.31	0.96	1.68	2.86	0.86	1.07	3.04	0.44	2.61	3.20	2.72

表 5　氨气反应模式下血液和尿液质控样品测定结果［μg/L］

测定元素	参考范围	Urine Recipe Ⅰ	参考范围	Urine Recipe Ⅱ	参考范围	Blood Recipe Ⅱ	参考范围	Blood Recipe Ⅲ	参考范围	Blood Seronorm L-2
^{52}Cr	3.97±0.80 (3.18~4.77)	3.91	9.47±1.93 (7.58~11.4)	9.35	5.57±1.39 (4.18~6.96)	5.45	10.6±2.13 (8.47~12.7)	10.58	9.80±2.00 (7.90~11.8)	9.33
^{55}Mn	3.93±0.79 (3.15~4.72)	3.96	9.48±1.92 (7.58~11.4)	10.08	14.7±2.90 (11.8~17.6)	13.33	21.8±4.30 (17.4~26.1)	20.63	22.5±1.80 (20.7~24.3)	23.04
^{60}Ni	3.45±0.69 (2.76~4.14)	3.59	14.7±2.90 (11.7~17.6)	15.93	4.48±1.12 (3.36~5.60)	4.99	11.8±2.30 (9.43~14.10)	13.84	10.1±2.00 (8.00~12.1)	9.52

得出更低的检出限、更好的稳定性。ICP-MS/MS 消除干扰能力强，动态线性范围宽，灵敏度和精密度高，并能实现多元素的快速同时分析。

质谱的干扰主要分为质谱干扰和非质谱干扰[24]。质谱干扰主要来自于基质和作为载气的氩气[25]，分为多原子离子干扰、氧化物干扰、双电荷干扰、同量异位素干扰。本实验中通过质谱调谐液优化仪器状态，保证 CeO/Ce<3%，Ce^{++}/Ce<3%，从而降低氧化物和双电荷的干扰。$^{34}S^{18}O^+$、$^{1}H^{35}Cl^{16}O^+$、$^{40}Ar^{12}C^+$、$^{35}Cl^{17}O^+$、$^{36}Ar^{16}O^+$、$^{38}Ar^{14}N^+$ 对 $^{52}Cr^+$ 测定有干扰，$^{40}Ar^{15}N^+$、$^{37}Cl^{18}O^+$、$^{2}H^{37}Cl^{16}O$ 对 $^{55}Mn^+$ 测定有干扰，$^{44}Ca^{16}O^+$对$^{60}Ni^+$测定有干扰。本实验通过氦气碰撞模式或氨气反应模式去除干扰。氦气碰撞模式作为常用的去除干扰方式[26-27]，以氦气碰撞和本身固有的低质量数剔除效应去除多原子离子干扰，并扩大线性范围；氨气反应模式利用氨气反应活性高，可与大部分元素发生反应，从而改变质荷比的方式来消除干扰[28-29]。本实验发现，氨气反应模式消除干扰的能力更佳。有关同量异位素干扰，本实验主要为^{58}Fe对^{58}Ni 的干扰，通过选用镍的第二丰度质量数来加以消除。

非质谱干扰主要是高盐溶液引起的物理效应和基体对分析物产生的增强或抑制效应[30]。本实验在保证不降低检测准确性的前提下，选用 20 倍稀释样本，最大限度避免高盐溶液引起的物理效应。选用内标加入法，以^{74}Ge 作为内标元素，在内标体系中加入 2%的甲醇和稀释液中加入 0.01%Triton X-100V 起到增敏作用，并且在稀释液中加入 0.01%Triton X-100，同样可以起到对血液和尿液的增溶作用[31-32]。

本实验建立了采用三重四极杆-电感耦合等离子体质谱在氨气反应模式下直接测定血液和尿液中锰、铬、镍的方法。本方法准确度、精密度及灵敏度较高，稳定性好，适用于职业接触人群批量样本的检测。

参考文献

[1] 王涤新，周伟民，王顺珍，等. 职业性锰接触对电焊工人健康的危害［J］. 中国工业医学杂志，2001，14(2)：114-115.

[2] 邹玉华. 张家港市铬作业危害现状调查［J］. 中国工业医学杂志，2007，20(4)：262.

[3] 张峻，韩磊，曹文东. 某电镀厂低浓度铬对作业工人职业危害调查分析［J］. 工业卫生与职业病，2009，35(2)：94-96.

[4] 哈群. 职业性接镍对机体的危害［J］. 工业卫生与职业病，2001，27(3)：184-186.

[5] 李亚峰，高全成，马进. 石墨炉原子吸收分光光度法测定尿中锰［J］. 中国卫生检验杂志，2007，17(4)：643，691.

[6] 郑李平. 平台石墨炉原子吸收法直接测定尿中铬［J］. 安徽大学学报(自然科学版)，2001，25(2)：107-110.

[7] 杜晓瑜. 工作场所空气中尿素和尿液中镍测定方法的研究［D］. 郑州：郑州大学，2010.

[8] 秦文华，杜晓瑜，耿琪. 石墨炉原子吸收法测定尿中的镍［J］. 中国卫生检验杂志，2010，20(9)：2179-2181.

[9] 叶晨. 电感耦合等离子体串联质谱仪的应用现状［J］. 中国金属通报，2019(4)：151-152.

[10] 贾雷，左修源，伍耀林. 火焰原子吸收法和电感耦合等离子体质谱法测定果汁常、微量元素含量对比研究［J］. 中国食品添加剂，2023，34(10)：242-247.

[11] Barik P，Mehta A，Makhija R，*et al*. Recent advancements in inductively coupled plasma mass spectrometry in trace element analysis［J］. Current Analytical Chemistry，2025，21(9)：1129-1148.

[12] 周学忠, 刘宏伟. 采用 ICP-MS/MS 准确测定食品中钙和氯 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(11): 3567-3571.
[13] 林春花, 谢贤清, 刘德永, 等. 电感耦合等离子体串联质谱与电感耦合等离子体质谱法测定蜂蜜中微量硒的对比研究 [J]. 分析科学学报, 2018, 34(5): 596-600.
[14] Balcaen L, Bolea-Fernandez E, Resano M, *et al*. Inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra) trace elements—A tutorial review [J]. Analytica Chimica Acta, 2015(894): 7-19.
[15] 常燕, 高一鸣, 魏王慧, 等. 三重四极杆电感耦合等离子体串联质谱法测定超纯盐酸中痕量砷[J/OL]. 理化检验-化学分册, 1-7[2025-06-05]. https://link.cnki.net/urlid/31.1337.TB.20250409.1328.002.
[16] Li J, Zong K, Yan D, *et al*. Accurate determination of trace silver in geological reference materials by inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2023, 38(10): 1984-1994.
[17] 蔡松韬, 黄莹秀, 袁亮, 等. 基于反应气混合物的 ICP-MS/MS 测定原油中的钒和镍 [J]. 光谱学与光谱分析, 2025, 45(1): 101-106.
[18] 戴培东, 李志华, 游世文, 等. 电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)法测定地下水中砷的干扰及校正 [J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(2): 185-190.
[19] Bertram J, Esser A, Thoröe-Boveleth S, *et al*. Quantification of 26 metals in human urine samples using ICP-MS/MS in a random sample collective of an occupational and environmental health care center in Aachen, Germany [J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2023(78): 127161.
[20] GBZ/T 295—2017, 职业人群生物监测方法 [S].
[21] 刘峰, 薛超, 彭杰, 等. ICP-MS 法测定血中铅的优化与应用 [J]. 化学研究与应用, 2025, 37(4): 915-920.
[22] 孙琦, 丁亮, 张卓娜, 等. 直接稀释-KED 碰撞模式-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定人体全血、尿液中 38 种元素 [J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(10): 1154-1164.
[23] 吴泽清, 张成龙, 国菲, 等. KED 碰撞模式-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定血液、尿液中 8 种重金属和准金属元素 [J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(4): 393-400.
[24] 洪光辉, 王晴晴, 崔喜平, 等. ICP-MS 分析中的干扰及其消除研究进展 [J]. 实验科学与技术, 2021, 19(3): 14-21.
[25] 汤昌海, 李争云, 马微. ICP-MS 法测定尿液中铅、镉、锰、镍和铬 [J]. 工业卫生与职业病, 2016, 42(5): 383-385, 390.
[26] 徐进力, 邢夏, 唐瑞玲, 等. 动能歧视模式 ICP-MS 测定地球化学样品中 14 种痕量元素 [J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 394-402.
[27] 孙梦荷, 刘春峰, 方迪, 等. 三重串联四极杆-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定金属铜/镍/钴中的磷 [J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(3): 406-413.
[28] 刘跃, 王记鲁, 林冬, 等. 氨气模式-电感耦合等离子体串联质谱法测定土壤中镉的质谱干扰消除研究 [J]. 中国测试, 2023, 49(10): 90-96.
[29] 蔡松韬, 黄莹秀, 袁亮, 等. 基于反应气混合物的 ICP-MS/MS 测定原油中的钒和镍 [J]. 光谱学与光谱分析, 2025, 45(1): 101-106.
[30] 于亚辉, 王琳, 王明军, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中痕量铑的干扰消除方法探讨 [J]. 冶金分析, 2017, 37(9): 25-32.
[31] 曹淑琴, 陈杭亭, 曾宪津. 电感耦合等离子体质谱中有机试剂的基体效应研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(4): 498-500.
[32] 王小燕, 李玉锋, 李柏, 等. 稀释法快速测定人体血液和尿液中多种重金属元素 [J]. 分析试验室, 2010, 29(6): 41-45.

(**收稿日期**: 2025-04-01; **修回日期**: 2025-07-07)

固体吸附剂管采样-溶剂解吸-分光光度法测定工作场所空气中一氧化氮和二氧化氮

杨展鸿, 王伟辉, 林作侃, 张子群, 吴川, 董明, 戎伟丰, 吴邦华
(广东省职业病防治院毒化监测所/广东省职业病防治重点实验室, 广东 广州 510300)

摘要: 目的 建立工作场所空气中氮氧化物(NO 和 NO_2)的固体吸附剂管采样-溶剂解吸-分光光度测定方法。**方法** 空气中的气态 NO 通过三氧化铬氧化管氧化成 NO_2; NO_2 被三乙醇胺浸渍的 5A 分子筛吸附, 溶剂解吸后生成的亚硝酸根, 与对氨基苯磺酸起重氮化反应, 再与盐酸萘乙二胺偶合成玫瑰红色, 在 540 nm 波长下测量吸光度, 进行定量。**结果** 亚硝酸根离子(NO_2^-)在质量浓度 0~0.70 μg/ml 时呈线性关系, 相关系数 r=0.999 3。方法检出限 0.004 μg/ml, 定量下限 0.014 μg/ml; 以采集 3 L 空气按 NO_2 计算, 最低检出浓度 0.05 mg/m^3, 最低定量浓度 0.19 mg/m^3; 以采集 12 L 空气按 NO_2 计算, 最低检出浓度 0.01 mg/m^3, 最低定量浓度 0.05 mg/m^3。氧化管的氧化效率 92.87%~95.96%。固体吸附剂管的采样效率 95.36%~98.43%, 本方法的穿透容量>116.00 μg(300 mg 固体吸附剂), 解吸效率 96.20%~98.15%, 批内精密度(*RSD*)0.98%~4.23%, 批间精密度 1.38%~3.04%, 加标回收率 95.40%~101.96%。样品在室温下至少可保存 14 d。**结论** 本方法适用于工作场所空气中氮氧化物的检测。

基金项目: 广东省医学科学技术研究基金(C2024029)
作者简介: 杨展鸿(1985—), 男, 副主任技师, 主要从事职业卫生采样和检测工作。
通信作者: 吴邦华, 主任技师, E-mail: wubanghua@163.com