

ICS XXXXX
CCS XXXXX

团 体 标 准

T/GDSES XXXXX

土壤和沉积物 铊稳定同位素的测定 多接收电 感耦合等离子体质谱法

Determination of thallium isotopic ratios in soil and
sediment—multiple collectors inductively coupled plasma
mass spectrometry

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

广东省环境科学学会 发 布

目 次

目录

前言	II
引言	错误！未定义书签。
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器与设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	4
10 精密度和正确度	5
11 质量保证和控制	5
12 废物处置	6
附录 A（资料性） 铊精密度测试数据汇总表	7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广东省生态环境监测中心提出。

本文件由广东省环境科学学会归口。

本文件起草单位：广东省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：黄国锋、王中伟、沈丽冉、谢志宜、郭庆荣、廖彤、刘军。

本文件为首次制定。

引 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国土壤污染防治法》等法律法规，规范和指导土壤和沉积物中铊稳定同位素测定，支撑改善土壤环境质量，加强环境重金属日常管理，在现有技术成果及实践经验基础上，制定本文件。

土壤和沉积物 铊稳定同位素的测定 多接收电感耦合等离子体质谱法

警告：铊和铅的化合物为有毒物质；实验中使用的硝酸具有强氧化性和腐蚀性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性和强腐蚀性；溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按要求佩戴防护用具，避免吸入呼吸道或直接接触皮肤和衣物

1 范围

本文件规定了土壤和沉积物中铊稳定同位素的多接收电感耦合等离子体质谱仪分析法。
本文件适用于土壤和沉积物中铊稳定同位素的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

3 原理

土壤和沉积物样品经酸消解后，通过阴离子交换树脂分离提纯铊，采用多接收电感耦合等离子体质谱仪，水溶液进样，样品在等离子体中电离后，通过磁场分离，同时测定 ^{205}Tl 和 ^{203}Tl 共2个铊同位素的离子流强度，计算得到同位素比值，采用铊同位素标准物质校准，对样品中的铊同位素比进行精密测量。

4 干扰和消除

4.1 质谱干扰

主要包括同量异位素、双电荷干扰、多原子干扰等，可以通过对样品进行化学分离纯化、调节仪器参数等方法进行消除和降低干扰。

4.2 非质谱干扰

主要包括基体效应干扰、质量歧视效应干扰等，可以通过基体匹配、内标法和优化仪器条件等措施消除和降低干扰。

5 试剂和材料

- 5.1 实验用水，电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega$ (25℃)。
- 5.2 二氧化硫 (SO_2)，纯度 $\geq 99.9\%$ 。
- 5.3 液溴 (Br_2)，浓度 $\geq 99.5\%$ 。
- 5.4 氢氟酸 (HF)，浓度 $\geq 40\%$ (质量分数)。
- 5.5 高纯氢氟酸 (HF)，氢氟酸 (5.4) 经二次亚沸蒸馏处理。
- 5.6 硫酸 (H_2SO_4)，浓度 95%~98% (质量分数)。
- 5.7 硝酸 (HNO_3)，浓度 65%~68% (质量分数)。
- 5.8 高纯硝酸 (HNO_3)，硝酸 (5.7) 经二次亚沸蒸馏处理。
- 5.9 硝酸溶液， $c=1 \text{ mol/L}$ ，由水 (5.1) 和高纯硝酸 (5.8) 配制。
- 5.10 硝酸溶液， $c=2 \text{ mol/L}$ ，由水 (5.1) 和高纯硝酸 (5.8) 配制。
- 5.11 2%硝酸溶液，由水 (5.1) 和高纯硝酸 (5.8) 配制。
- 5.12 盐酸 (HCl)，浓度 36%~38% (质量分数)。
- 5.13 高纯盐酸 (HCl)，盐酸 (5.11) 经二次亚沸蒸馏处理。
- 5.14 盐酸溶液， $c=6 \text{ mol/L}$ ，由水 (5.1) 和高纯盐酸 (5.12) 配制。
- 5.15 盐酸-硝酸-溴溶液， $c=1 \text{ mol/L HCl}-1 \text{ mol/L HNO}_3-10\% \text{Br}_2$ ，由水 (5.1)、高纯盐酸 (5.12)、高纯硝酸 (5.8) 和液溴 (5.3) 配制。
- 5.16 盐酸-饱和二氧化硫溶液， $c=0.1 \text{ mol/L HCl}-6\% \text{SO}_2$ ，由水 (5.1)、高纯盐酸 (5.12) 和二氧化硫 (5.2) 配制。
- 5.17 硫酸-硝酸溶液， $c=0.1\% \text{H}_2\text{SO}_4-2\% \text{HNO}_3$ ，由水 (5.1)、高纯硝酸 (5.8) 和硫酸 (5.6) 配制。
- 5.18 铊标准溶液，介质为硝酸溶液 (5.10)，由水 (5.1)、高纯硝酸 (5.8) 和铊标准物质溶液配制，现配现用。
- 5.19 铅标准溶液，做内标，介质为硝酸溶液 (5.10)，由水 (5.1)、高纯硝酸 (5.8) 和铅标准物质溶液配制，现配现用。
- 5.20 阴离子交换树脂，200-400 目。取阴离子交换树脂放入试剂瓶，并加入超纯水，静置后倒掉上清液备用。
- 5.21 氩气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 5.22 溶样杯，聚四氟乙烯材质。
- 5.23 试剂瓶，聚乙烯和聚四氟乙烯材质。
- 5.24 树脂柱，聚丙烯材质，高 6 cm，内径 0.6 cm。

6 仪器与设备

- 6.1 离心机，转速 $\geq 4000 \text{ r/min}$ 。
- 6.2 亚沸蒸馏器，全封闭型，所有接触液体的部件均为聚四氟乙烯材质。
- 6.3 电热板，温度 $\geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ，控温精度为 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 6.4 烘箱，温度 $\geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ，控温精度为 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 6.5 多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)，仪器能对 $5 \text{ } \mu\text{g} \sim 350 \text{ } \mu\text{g}$ 质量范围进行扫描，配有 9 个或以上个数的法拉第杯接收器。
- 6.6 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

参照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存；参照 GB 17378.3 的相关规定进行沉积物样品的采集和保存。

7.2 样品的制备

参照HJ/T 166和GB 17378.3, 除去样品中的树枝、石子等异物, 将采集后的样品在实验室中风干、破碎, 过0.074 mm (200目) 尼龙筛、保存。

7.3 试样的制备

根据土壤和沉积物中铊的含量, 称取待测样品25mg—350 mg于溶样杯 (5.22) 中, 加入3 mL高纯氢氟酸 (5.5) 和1.5 mL 高纯硝酸 (5.7), 密封后放置烘箱, 在190℃下消解2天。消解结束后, 将溶样杯 (5.22) 转移到电热板上, 开盖, 120℃完全蒸干。随后加入2 mL6 mol/L 盐酸溶液 (5.14) 溶解, 开盖在电热板上120℃完全蒸干, 重复以上步骤一次。最后加入2 mL1 mol/L HCl-1 mol/L HNO₃-10%Br₂溶液 (5.15), 密封溶样杯 (5.22), 放在电热板上, 80℃反应12小时, 待溶液冷却后在离心机上以4000 r的速度离心5分钟 (等待上样)。

7.4 空白样品的制备

不加样品, 按照与试样的制备 (7.3) 相同步骤制备实验室空白样品。

8 分析步骤

8.1 铊的化学分离

取0.4 mL阴离子交换树脂 (5.20) 装填在树脂柱 (5.24) 中。向树脂柱中缓慢加入2 mL 1 mol/L 硝酸溶液 (5.9), 等待树脂柱中的溶液全部自然滴完, 加入2 mL水 (5.1) 等待树脂柱中的溶液全部自然滴完; 重复以上步骤两次。1 mL 0.1 mol/L HCl-6%SO₂溶液 (5.16), 等待树脂柱中的溶液全部自然滴完; 重复一次。向树脂柱中缓慢加入1 mL水 (5.1), 待溶液滴完; 重复一次。向树脂柱中缓慢加入2 mL 1 mol/L HCl-1 M HNO₃-10%Br₂溶液 (5.15), 待溶液滴完; 重复两次。取样品 (7.3) 加载于树脂柱上, 待溶液滴完。加入2 mL 2 mol/L 硝酸溶液 (5.10), 待溶液滴完; 重复五次。加入2 mL水 (5.1), 待溶液滴完。加入1 mL 0.1 mol/L HCl-6% SO₂溶液 (5.16), 然后将树脂柱下端密封, 使树脂和溶液充分混合接触, 静置反应1小时。打开密封, 待溶液滴完, 再依次加入0.5 mL、0.5 mL、1 mL0.1 mol/L HCl-6% SO₂溶液 (5.16), 并用溶样杯 (5.22) 收集后, 开盖放置于电热板上, 100℃加热浓缩至5-10 μL (约一滴), 待溶样杯冷却至室温, 加入0.5 mL 0.1% H₂SO₄-2%HNO₃溶液 (5.17), 密封保存, 待进行同位素测试。

注: 化学分离提纯实验应在洁净度不低于千级的超净实验室中百级通风橱里面完成。

8.2 测试条件

仪器工作条件参数设置参考表 1。使用膜去溶雾化系统进样。铊同位素测试的接收器杯结构排列参考表 2。测试时 2 μg/L 的铊标准溶液对应 ²⁰⁵Tl 信号约为 1.3 V。铅标准物质按照 $c_{[Pb]}/c_{[Tl]}=10:1$ 浓度比例加入样品和标准溶液。

表 1 仪器工作条件

工作参数	调整值
冷却器流量/ (L/min)	16
辅助气流量/ (L/min)	0.85
射频功率/ (W)	1148

工作参数	调整值
积分时间/ (S)	4.19
进样速度/ (μL/min)	100
每组测量次数/ (次)	60
测量组数/ (组)	1

表 2 仪器接收器杯结构排列

接收器序号	接收质量数
Low3	²⁰² Hg
Low2	²⁰³ Tl
Low1	²⁰⁴ Pb
C (中心杯)	²⁰⁵ Tl
High1	²⁰⁶ Pb
High2	²⁰⁷ Pb
High3	²⁰⁸ Pb

9 结果计算与表示

9.1 质量分馏校正

铊同位素在仪器测试过程中的质量歧视效应校正采用元素外标法,即在待测样品溶液和标准溶液中加入铅标准物质。此方法是假设外标元素铅与铊元素在仪器测试过程同位素分馏因子一致,利用已知铅同位素比值和指数分馏校正定律可求出测试过程中仪器的分馏因子,进而校正仪器测试铊同位素过程中的分馏,具体计算方法如下:

$$R_{Tl} = r_{Tl} [M_{205}/M_{203}]^{\beta_{Tl}} \quad (1)$$

式中:

R ——真实的同位素比值;

r ——仪器测量的同位素比值;

M ——相对原子质量;

B ——质量分馏因子。

$$\beta_{Tl} = \ln[R_{Tl}/r_{Tl}]/\ln[M_{205}/M_{203}] \quad (2)$$

假定 $\beta_{Tl} = \beta_{Pb}$, 可得:

$$\beta_{Pb} = \ln[R_{Pb}/r_{Pb}]/\ln[M_{208}/M_{206}] \quad (3)$$

式中:

R_{Pb} ——已知的标准溶液铅同位素比值。

9.2 结果计算和表示

铊同位素组成使用样品的 $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ 比值相对于标准物质的万分偏差 (‰) $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 来表示, 即:

$$\varepsilon^{205}\text{Tl} = \left[\frac{(R_{\text{Tl}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Tl}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 10000 \text{ ‰} \quad (4)$$

式中：

$\varepsilon^{205}\text{Tl}$ ——样品的同位素比值相对于参比标准物质同位素比值的万分差，‰

$(R_{\text{Tl}})_{\text{样品}}$ ——经过式（1）计算后的样品的同位素比值；

$(R_{\text{Tl}})_{\text{标准物质}}$ ——经过式（1）计算后的参比标准物质的同位素比值。

铊稳定同位素比值结果保留两位小数，按 $\varepsilon^{205}\text{Tl} \pm 2\text{SD}$ 表示。

10 精密度和正确度

10.1 精密度

6家实验室（表 A.1）对铊浓度含量不同的 2 份土壤样品、2 份沉积物样品分别进行了 6 次重复测定。

10.1.1 重复性

在重复性条件下，获得的 6 家验证单位独立测量结果。实验室内相对标准偏差为-17.40%~7.92%，实验室间相对标准偏差为-28%~9.18%，重复性限 r 为 0.43‰~0.73‰

10.1.2 再现性

在再现性的条件下，获得的 6 家验证单位独立测试结果的再现性限 R 。再现性限 R 为 0.93‰~1.69‰

精密度数据参见附录 A 中的表 A.1。

10.2 正确度

6家实验室（表 A.2）对铊浓度含量不同的 2 份土壤样品、2 份沉积物样品分别进行了 6 次重复测定，实验室内相对误差为-42.5%~12.62%，实验间平均相对误差为-8.05%~2.68%，相对误差的标准偏差为 5.43%~16.9%。

正确度数据参见附录 A 中的表 A.2。

11 质量保证和控制

11.1 空白样品

每批次测试样品应带不少于 10%空白试验样品。在处理土壤和沉积物样品过程中，同时增加处理空白样品。除了没有称入样品外，空白样品和实际样品的其他处理步骤完全一致，包括加同样种类和体积的酸。空白样品中的铊绝对含量必须低于该批次最低浓度进行化学分离的铊含量的 1%。

11.2 平行样品

每批样品测试时应包含样品总数 10%的平行样品。

11.3 干扰消除

为了减少铊稳定同位素测试时产生偏差，样品和标准溶液的浓度相对偏差控制范围为±5%以内。样品和标准溶液的介质均使用 2%硝酸溶液（5.11）。

12 废物处置

实验中产生的废物应分类收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附 录 A
(资料性)
铊精密度测试数据汇总表

表 A.1 铊精密度测试数据汇总表

$\epsilon^{205}\text{Tl}^*$												
试样名	土壤样品 1			土壤样品 2			沉积物样品 1			沉积物样品 2		
验证单位	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD
中国科学院广州地球化学研究所	-2.62	0.13	-4.96	-1.85	0.19	-10.27	11.07	0.22	1.99	2.71	0.14	5.17
西北大学	-1.98	0.17	-8.59	-1.11	0.13	-11.71	11.54	0.19	1.65	3.37	0.11	3.26
河北地质大学	-2.56	0.19	-7.42	-1.88	0.13	-6.91	10.84	0.25	2.31	2.93	0.12	4.10
南京大学	-2.48	0.43	-17.34	-2.66	0.33	-12.41	11.24	0.49	4.36	3.17	0.23	7.26
桂林理工大学	-2.77	0.20	-7.22	-2.53	0.14	-5.53	11.06	0.15	1.36	2.65	0.21	7.92
国家地质分析测试中心	-2.47	0.14	-5.67	-2.42	0.15	-6.20	10.50	0.13	1.24	3.00	0.14	4.67
平均值 (‰)	-2.48			-2.08			11.04			2.97		
实验室间标准偏差 SD	0.27			0.58			0.35			0.27		
实验室间相对标准偏差 RSD (%)	-10.82			-28.00			3.20			9.18		
重复性限 r (‰)	0.63			0.51			0.73			0.43		

T/GDSES XXXXX

再现性限 $R(\%)$	0.95	1.69	1.19	0.86
--------------	------	------	------	------

注：参考铈同位素标准物质为 NIST 997。

A.2 铈正确度测试数据汇总表

$\epsilon^{205}\text{Tl}^*$								
试样名	土壤样品 1		土壤样品 2		沉积物样品 1		沉积物样品 2	
验证单位	平均值	相对误差	平均值	相对误差	平均值	相对误差	平均值	相对误差
中国科学院广州地球化学研究所	-2.35	-6.88	-2.02	-8.86	10.79	0.65	3.11	-5.08
西北大学	-2.27	-9.85	-1.28	-42.49	11.48	7.12	3.20	-2.34
河北地质大学	-2.05	-18.52	-2.22	-0.23	10.79	0.67	3.06	-6.81
南京大学	-2.17	-13.76	-2.01	-9.31	12.07	12.62	3.15	-3.96
桂林理工大学	-2.60	2.98	-2.29	3.30	10.52	-1.85	2.59	-20.99
国家地质分析测试中心	-2.46	-2.25	-2.58	16.29	10.39	-3.13	3.21	-2.29
实验室间平均相对误差 (%)	-8.05		-6.88		2.68		-6.91	
相对误差的标准偏差 (%)	7.33		16.89		5.43		6.80	

注：参考铈同位素标准物质为 NIST 997。