广东省环境科学学会团体标准

《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》

编制说明

标准编制工作组

2024 年 04 月 09 日

目录

1. 项目背景 4
1.1. 任务来源 4
1.2. 工作过程 4
1.2.1. 成立标准编制小组 4
1.2.2. 查询国内外相关标准和文献资料 4
1.2.3. 确定标准制订技术路线，制订原则 5
1.2.4. 实验室内部方法开发 5
1.2.5. 编写标准文本和编制说明初稿 6
1.2.6. 开展方法验证工作 6
1.2.7. 编写标准文本（征求意见稿）和编制说明 6
2. 标准制修订的必要性 6
2.1. 目标污染物的环境危害 6
2.1.1. 目标污染物的理化性质 6
2.1.2. 目标污染物的危害 7
2.2. 相关环保标准和环保工作的需要 7
2.3. 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题 8
2.3.1. 现行污染物分析方法标准的局限性 8
2.3.2. 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展 8
3. 国内外相关分析方法研究 8
3.1. 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 8
3.2. 国内相关分析方法研究 9
4. 标准制修订的基本原则和技术路线 9
4.1. 标准制修订的基本原则 9
4.2. 标准的适用范围和主要技术内容 10
5. 方法研究报告 12
5.1. 方法研究的目标 12
5.2. 方法原理 12
5.3. 试剂和材料 12

5.3.1. 实验用水 12
5.3.2. 试剂 12
5.3.3. 标准物质 12
5.3.4. 实验器皿 13
5.3.5. 实验用气 13
5.4. 仪器和设备 13
5.5. 样品处理和仪器分析步骤 13
5.5.1. 样品处理步骤 13
5.5.2. 提取方法比较 14
5.5.3. 提取条件优化 15
5.5.4. 仪器分析方法 15
5.5.5. 实验室空白测试 15
5.5.6. 结果的计算和表示 16
5.5.7. 方法精密度和准确度 16
6. 方法验证 17
6.1 参与方法验证的实验室基本情况 17
6.2 方法验证方案 21
6.2.1 方法验证内容 22
6.2.2 样品准备 22
6.3 方法验证过程 22
6.4 方法验证结果 23
6.4.1 精密度数据 23
6.4.2 正确度数据 25
参考文献 26
附件-6 家验证单位报告 27

《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》编制说明

1. 项目背景

1.1. 任务来源

铊（Tl）是剧毒重金属元素，土壤铊污染及其对生态的危害日益明显。随着铊矿床的开采利用和含铊化合物的广泛使用，铊通过各种途径进入环境。土壤作为环境铊的主要储备场所，极易被铊污染。铊在不同类型土壤和土壤剖面中的分布以及迁移规律研究是目前铊环境地球化学相关研究的重点。随着工业的发展，Tl 元素通过工业“三废”进入环境中，然后经过水循环和各种生物循环过程，迅速在土壤或沉积物中富集，对环境和人体健康危害极大。广东省政府对土壤中重金属污染来源非常重视，为配合贯彻《广东省土壤污染防治行动计划实施方案》，规范土壤环境中铊同位素的测试方法，特制定本标准。

1.2. 工作过程

1.2.1. 成立标准编制小组

广东省生态环境监测中心成立标准编制工作小组，由从事多年同位素地球化学分析技术研发人员、土壤环境质量监测技术承担本工作，共同制定《土壤和沉积物中铊同位素测定方法－多接收电感耦合等离子体质谱法》。

1.2.2. 查询国内外相关标准和文献资料

2020 年 5 月，标准编制工作组根据有关标准制修订工作管理办法的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料。调研发现，国外目前暂无针对土壤和沉积物中铊同位素测定标准。根据文献调研，自多接收电感耦合等离子体质谱（MC-ICP-MS）于 20 世纪 90 年代初诞生并成功应用于地质样品同位素测量后，其高电离率和稳定的质量分馏行为特点使其在同位素分析中得到了广泛应用。1999 年，有人首次利用 MC-ICP-MS 对地质样品进行了高精度 Tl 同位素测量，该研究将 Tl 同位素（$^{205}Tl/^{203}Tl$）测量精度提高到了 0.1-0.2‰。因此，国外对铊同位素测定主要

采用 MC-ICP-MS。

采用 MC-ICP-MS 测定土壤和沉积物中铊同位素之前，需要对样品进行消解以及对铊元素进行分离和纯化。国外土壤和沉积物中铊同位素测定样品消解方法主要为马弗炉和电热板。由于土壤中的有机质较高，样品会在马弗炉中高温处理以去除有机质。消解体系有硝酸、硝酸-氢氟酸、盐酸-硝酸、硝酸-氢氟酸-高氯酸、王水等。目前没有建立统一的标准。

目前国外常用的铊同位素分离富集方法只有一种，即使用阴离子交换色谱法。硝酸-盐酸-亚硫酸淋洗富集。

在仪器测量过程中，由于 Tl 只有两个同位素：^{203}Tl 和 ^{205}Tl，丰度分别为 29.5% 和 70.5%，无法使用双稀释剂法（DS）进行质量分馏校正。因此，为了校正仪器的同位素分馏效应，主要采用两种校正方法，即元素稀释剂（ES）与标准-样品交叉法（SSB）。其中，元素稀释剂法使用 Pb 做稀释剂来校正仪器的同位素分馏效应。目前，国际上采用的是统一的铅同位素标准溶液（NIST SRM 981）作元素稀释剂。标准-样品交叉法使用同位素标准溶液和样品相互交叉测试来校正仪器质量分馏。由于使用 SSB 法校正仪器质量分馏时，对仪器的稳定性要求很高，而且效率也比较低，因此目前国际上普遍采用 ES 法来校正仪器的质量分馏。使用 ES 法时，自然界中只有 ^{204}Pb 是非放射性成因同位素，自然样品中的 Pb 同位素比值并不固定，因此在同位素测试时，必须保证 Tl 溶液中的含 Pb 量低于 0.01ppb，这对于分离技术以及所用试剂的纯度要求非常高。

1.2.3. 确定标准制订技术路线，制订原则

2020 年 1 月至 3 月，确定了本标准的具体内容、原则、技术路线等内容。

土壤等沉积物样品的 Tl 同位素化学制备流程，包括样品的分解方法、化学分离富集方法。结合目前国际普遍采用的 Tl 同位素分离方法，考虑到双柱法流程繁琐，耗时长，本研究制定了基于 AG1-X8 阴离子树脂的单柱分离方法，使用 2M HNO_3 来分离基体元素，然后用 SO_2 的水溶液将 Tl^{3+}还原为 Tl^{+}以收集 Tl 元素。

1.2.4. 实验室内部方法开发

2020 年 8 月至 2023 年 4 月，通过对含有 Tl 的混合标准溶液及实际岩石标样来验证该流程的回收率，分离效率等指标，尤其是 Tl 与 Pb 的分离效率。Tl 同位素组

成测试结果的准确度和精密度。

Tl 同位素的 MC-ICP-MS 测量方法，主要是建立利用在线测定 Tl 同位素以及指数校正定律进行仪器的质量分馏校正方法，通过在 Tl 标准溶液中加入 NIST SRM 981 Pb 标准溶液，多次测定 Tl 同位素，获得高精度的$\varepsilon^{205/203}$Tl 值，以及验证 MC-ICP-MS 测定 Tl 的长期外部重现性和稳定性。

以国内的土壤和沉积物地球化学标准物质作为实验对象，为了检验测试结果的准确度，同时选择沉积物样品 1 进行多次测定，由于 Tl 在这类样品中的分馏比较显著，非常适合作为验证标样。通过多次测定这些标样中的 Tl 同位素比值，来评价所建立的 Tl 同位素分析测试方法的稳定性和可靠性。

1.2.5. 编写标准文本和编制说明初稿

2021 年 3 月至 2023 年 9 月，标准编制工作小组汇整前期研究成果，编写标准草案及编制说明。

1.2.6. 开展方法验证工作

2023 年 5 月至 9 月，标准编制工作组确定了外部 6 家实验室进行方法验证，于 2023 年 9 月收回验证报告，在此基础上进行了数据的汇总和分析整理工作，并编写完成了验证汇总报告。

1.2.7. 编写标准文本（征求意见稿）和编制说明

2023 年 9 月至 x 月，标准编制工作组编写《土壤和沉积物中铅同位素测定方法－多接收电感耦合等离子体质谱法（讨论稿）》的标准文本及编制说明，并于 2023 年 x 月 x 日组织专家对标准文本（讨论稿）及编制说明进行了初步论证。根据专家意见进一步修改，形成标准文本（征求意见稿）及编制说明。

2. 标准制修订的必要性

2.1. 目标污染物的环境危害

2.1.1. 目标污染物的理化性质

铊，元素符号 Tl，原子序数为 81，相对原子质量为 204.4。在元素周期表中在

位于第6周期IIIA族元素。其元素单质为银白色金属，密度11.85g/cm³，熔点303.5 ℃，沸点1457 ℃，在自然环境中含量很低，是一种伴生元素。铊在盐酸和稀硫酸中溶解缓慢，在硝酸中溶解迅速。其主要的化合物有氧化物、硫化物、卤化物、硫酸盐等，铊盐一般为无色、无味的结晶， 溶于水后形成亚铊化物。

2.1.2. 目标污染物的危害

由于铊在结晶化学和地球化学性质上具有亲石和亲硫两重性，在热液成矿作用过程中，铊主要以微量元素形式进入方铅矿、黄铜矿和硫酸盐类等矿物中，但由于含量不高，工业利用较困难，所以矿山资源开发过程中铊等毒害元素就被排放进入自然环境。从而进入水体、土壤，经生物富集进入人体，危害健康。

人类对铊矿的开采利用及工业排放加剧了铊的环境迁移，造成局部生活环境包括土壤、水中铊含量剧增，又被生长其上的蔬菜粮食作物或某些可食用动物所富集，从而进入人们生活链，成为人类健康的潜在杀手，而铊的环境循环和毒性富集时间较长（20～30年）因而铊的污染往往容易被人们忽视。

铊的环境循环和毒性富集时间较长（20～30年）因而铊的污染往往容易被人们忽视。铊对人体的毒性超过了铅和汞，近似于砷。铊是人体非必需微量元素，可以通过饮水、食物、呼吸而进入人体并富集起来，铊的化合物具有诱变性、致癌性和致畸性，导致食道癌、肝癌、大肠癌等多种疾病的发生，使人类健康受到极大的威胁。

2.2. 相关环保标准和环保工作的需要

伴随着经济社会的高速发展，我国土壤重金属污染情况日趋严重。土壤铊污染可通过食物链进入人体，危害健康，已引起社会公众的广泛关注。目前对环境的排放Tl主要来自燃煤过程和锌的熔炼，研究表明Tl在煤和锌矿石中含量可高达μg/g级，这些过程引起的Tl污染对于环境和人体健康危害极大。燃煤和锌矿石的熔炼过程都包括加热，产生气体和烟尘逸出到自然环境中，这些过程中可能会发生Tl同位素动力学分馏，使得轻Tl同位素组成成为Tl污染的指示标志。因此利用Tl同位素来监测工业污染及示踪土壤Tl来源和迁移提供有用信息。

2016年12月底，广东省人民政府正式发布《广东省人民政府关于印发广东省土壤污染防治行动计划实施方案的通知》（粤府〔2016〕145号），其中第三十二条

要求，加强科技支撑，开展广东省土壤环境基准、土壤污染源分析等研究。随着多接收电感耦合等离子体质谱（MC-ICP-MS）技术发展和应用，铊同位素示踪技术已逐渐成为土壤重金属污染溯源研究中的一项重要技术。

铊对于环境的污染越来越严重，铊污染物的溯源对于其污染防治有着非常重要的意义，而铊同位素分析是非常有效的溯源方法。因此，制定土壤和沉积物中铅同位素测定标准刻不容缓，为开展土壤污染源解析工作提供技术保障。

2.3. 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

2.3.1. 现行污染物分析方法标准的局限性

目前，世界范围内，铊同位素分析尚处于发展阶段，国内外尚无土壤及沉积物的铊同位素测定标准方法。

2.3.2. 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

早期的研究中，使用热电离质谱（TIMS）来测定 Tl 同位素组成，但由于 TIMS 的质量分馏不稳定，且难以激发高电离能的元素，导致 Tl 同位素的分析结果的精密度很差，不能满足大部分研究需要。随着多接收器电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）的发展，克服了这些缺陷，使得 Tl 同位素的分析成为可能。Rehkämper and Halliday [1]率先建立了 Tl 同位素的分析方法，成功的使用了 MC-ICP-MS 实现了 Tl 同位素组成的高精度分析。Liu, Yin [2]已经成功的将其运用于环境污染物的示踪之中。

3. 国内外相关分析方法研究

3.1. 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前，国际上只有一种 Tl 同位素的分析方法，由 Rehkämper and Halliday [1]建立，后经过 Nielsen, Rehkämper [3]和 Brett, Prytulak [4]改良。Tl^{3+}和 Tl^{+}的络合物的形成常数不同，其中 Tl^{3+}易与卤素形成络阴离子，该络阴离子在阴离子树脂上有很强的吸附能力，而 Tl^{+}不易形成络阴离子，难以在树脂上吸附。由于使用一次阴离子交换色谱分离不能够完全分离 Pb 以及使用大量的 SO_2 水溶液而产生大量的SO_4^{2-}而

对质谱分析产生重大影响，故该方法采用了两次阴离子交换色谱来分离 Tl。流程如表 1 所示：

表 1 目前国际上普遍采用的从岩石学样本中分离提取 Tl 的色谱纯化流程（由 Brett, Prytulak [4]改进）

步骤	淋洗液	体积（mL）	
		第一柱	第二柱
填树脂	AG1-X8 树脂（200-400 目）	1	0.15
清洗	0.1M HCl-5%w/w SO_2	1+10	0.1+1.5
清洗	0.1M HCI	1+10	0.1+1.5
平衡	1 MHCl-1% V/V Br_2	1+3+1	0.1+0.3+0.3+0.3
上样	1 MHC1-3% V/V Br_2	/	/
淋洗	0.5M HNO3 - 3%V/V Br_2	1+1+1+5+10	0.1+0.1+0.1+1.5
淋洗	2 M HNO3 -3% V/V Br_2	1+1+4+10	0.1+1.5
淋洗	0.1M HCI-1% V/V Br_2	1+1+4+10	0.1+1.5
洗脱	0.1M HCl- 5% w/w SO_2	1+1+1+3+9+1	0.1+1.5

该方法已经被广泛的应用于地质与环境样品中的 Tl 同位素分析测试，例如不同土壤风化剖面中 Tl 同位素组成[5, 6]；不同环境污染物中的 Tl 同位素组成[2]，以及植物生长过程中的 Tl 同位素分馏[7]。

3.2. 国内相关分析方法研究

截至目前，国内尚未建立 Tl 同位素分析方法，关于 Tl 同位素的应用，均使用 Nielsen, Rehkämper [3]改进后的分离方法。

4. 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1. 标准制修订的基本原则

标准在编写过程中满足以下几个原则：

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

(2) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

(4) 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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》和 HJ 168-2020《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》的要求编写。

4.2. 标准的适用范围和主要技术内容

铊同位素在铊的来源分析、地球化学等研究中起到极其重要的作用，本标准适用于土壤和沉积物中铊同位素比值测定。首先建立土壤和沉积物中铊同位素测定前样品前处理方法：包括方法筛选优化消解操作条件；最后建立铊元素的分离和纯化方法：包括方法筛选、优化分离和纯化操作条件。

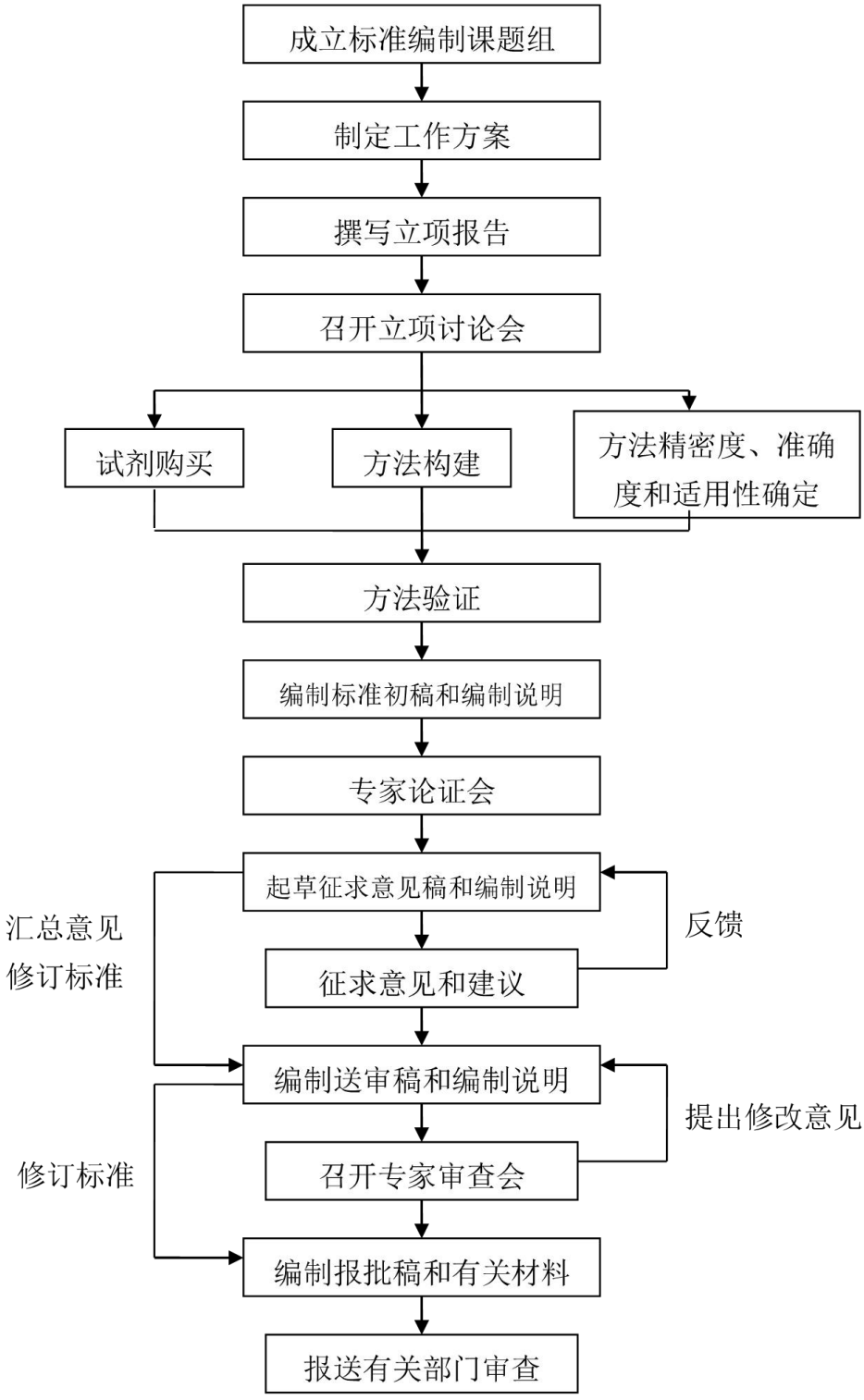
成立标准编制课题组
制定工作方案
撰写立项报告
召开立项讨论会
试剂购买
方法构建
方法精密度、准确度和适用性确定
方法验证
编制标准初稿和编制说明
专家论证会
起草征求意见稿和编制说明
汇总意见
修订标准
反馈
征求意见和建议
编制送审稿和编制说明
提出修改意见
修订标准
召开专家审查会
编制报批稿和有关材料
报送有关部门审查

图 1 技术路线图

5. 方法研究报告

5.1. 方法研究的目标

（1）制定《土壤和沉积物中铊同位素测定方法－多接收电感耦合等离子体质谱法》标准，规范土壤和沉积物中铅同位素分析技术。建立的标准监测方法将适用于不同性质土壤中铊的监测和污染控制，填补国内外土壤和沉积物中铊同位素测定标准的空白。

（2）提高土壤和沉积物中铊溯源分析技术，为开展土壤源解析技术提供技术保障，提升广东省土壤和沉积物重金属防控能力。

5.2. 方法原理

土壤或沉积物样品经酸消解、溶解后，通过阴离子交换树脂将 Tl 元素与杂质元素进行分离提纯，然后使用多接收器电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS），根据水溶液进样，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 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。

5.3. 试剂和材料

5.3.1. 实验用水

实验室用的水电阻率均大于 18.25 MΩ，其采用 MillQ（Millipore，Bedford，MA，USA）装置纯化。

5.3.2. 试剂

经过二次亚沸蒸馏纯化的盐酸，硝酸，氢氟酸用于样品的消解。饱和溴水（下文中用 Br_2 表示），用于氧化样品溶液中的 Tl 元素。二氧化硫标准气体，用于制备盐酸—饱和二氧化硫溶液，做还原剂。阴离子交换树脂（AG1-X8），用于分离样品中的 Tl 元素。

5.3.3. 标准物质

铊同位素标准溶液（GSB Tl，国家有色金属及电子材料分析测试中心），铅同

位素标准溶液（NIST SRM 981，美国国家标准与技术研究院）。

5.3.4. 实验器皿

聚四氟乙烯（PFA）材质的溶样杯，聚乙烯（PE）材质的试剂瓶，烧杯，树脂柱等。

5.3.5. 实验用气

前处理过程用到氮气和二氧化硫。MC-ICP-MS 测试过程中需要用到氩气（Ar），纯度为 99.999%。

5.4. 仪器和设备

酸纯化装置、电热板、离心机、多接收器电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）

5.5. 样品处理和仪器分析步骤

5.5.1. 样品处理步骤

5.5.1.1. 器皿清洗

1) 用棉花蘸取酒精擦拭 Teflon 杯内外及盖子，放入烧杯中，然后用自来水冲洗，再滴入洗洁精并加适量自来水搅拌，最后盖上表面皿 250 ℃加热 8 小时以上。
2) 倒出大部分洗涤液，然后用棉花蘸取洗涤液仔细擦拭杯子内外及盖子，然后倒入自来水洗去洗洁精，重复三遍，最后用去离子水清洗三遍。
3) 加 1：1 硝酸搅拌，250 ℃煮 8 小时以上，然后用去离子水清洗三遍。
4) 加 1：1 盐酸并搅拌，250 ℃煮 8 小时以上，然后用去离子水清洗三遍。
5) 加 1：1 反王水并搅拌，250 ℃煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。
6) 加入超纯水，250℃煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。
7) 在 Teflon 杯子中加入 1-2 mL 7M HNO_3（使用二次蒸馏后的 HNO_3 配制），电热板上 120 ℃回流 8 小时以上，然后用超纯水清洗干净。
8) 在 Teflon 杯子中加入 1-2 mL 2M HNO_3（使用二次蒸馏后的 HNO_3 配制），电热板上 120 ℃回流 8 小时以上，然后用超纯水清洗干净，最后装入干净的密封袋中备用。

5.5.1.2. 样品的消解

根据土壤和沉积物中铊的含量，称取 25-350 mg 粉末状样品于 PFA 材质的溶样杯中，加入适量浓 HF 和浓 HNO_3 混合，密封后，放置烘箱在 190 ℃下消解 2 天。消解结束待溶样杯冷却至室温，将样品转移至 Teflon 杯中，开盖在电热板上 120 ℃蒸干，加入 2 mL 6M HCl 溶解，然后开盖在电热板上 120 ℃蒸干，并重复一次。最后将样品溶解在 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-10%Br_2，密封溶样杯，电热板上 80 ℃反应 12 小时，待溶液冷却后进行色谱分离。

5.5.1.3. 色谱分离

色谱分离的步骤如下：

1）取干净的 0.4mL AG1-X8 阴离子树脂（200-400 目）装填在内径为 0.6 cm 的树脂柱中。

2）向树脂柱中缓慢加入 2 mL 1 M HNO_3 和 2 mL 超纯水交替洗树脂，重复三遍，再用 1 mL 0.1M HCl-6%SO_2 清洗两遍，再用 1 mL 超纯水清洗两遍。

3）最后用 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-1%Br_2，再平衡 2—3 次后用于样品分离。

4）将冷却后的样品溶液摇匀离心后，取上清液加载于树脂柱上，待溶液滴至完毕。

5）缓慢加入 2 mL 2M HNO_3，重复淋洗 6 次。

6）缓慢加入 2 mL 超纯水淋洗 1 次。

7）收集 Tl：先加入 1 mL 0.1M HCl-6% SO_2，然后将树脂柱下端密封，并使树脂和溶液充分混合接触，静置反应 1 小时。打开密封，待溶液滴空后，再依次加入 0.5 mL，0.5 mL，1 mL0.1M HCl-6% SO_2 以确保完全收集 Tl。

8）将收集到的 0.1M HCl—6% SO_2 溶液浓缩至 5-10μL，然后用 0.1% H_2SO4%-2% HNO_3 稀释至 0.5 mL，密封保存，准备进行质谱测试。

5.5.2. 提取方法比较

目前，相对于国际上普遍采用的基于阴离子交换树脂的双柱法，本说明中所建立的方法将整个分离过程缩短为单柱，并且使用 1M HCl-1M HNO_3 进行样品装填，

大大简化了基体杂质的淋洗流程。该方法具有低空白，耗时短，用酸量少的优势，更加的经济以及绿色环保。

5.5.3. 提取条件优化

为了简化目前方案中的分离流程，在本标准中，使用土壤样品的地质学标准物质以及沉积物标准物质验证了简化后的分离方法。结果证明，本标准所建立的方案能够完全将 Tl 元素与其他集体元素分离开，且 Tl 元素的回收率在 99%以上。

5.5.4. 仪器分析方法

Tl 同位素的测定在 Thermo-Fisher Scientific Neptune Plus MC-ICP-MS 上进行。Neptune MC-ICP-MS 配有 9 个法拉第接收器，测试样品 Tl 同位素过程中仪器参数详见下表 1。进样使用 Aridus III 膜去溶雾化系统。测试时每个样品均采集 30 个数据点，设置每个数据点的积分时间为 4.19s。为了减少 Tl 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%的硝酸溶液。Tl 同位素测试的杯结构分别为：Low3 (^{202}Hg)，Low2 (^{203}Tl)，Low1 (^{204}Pb)，C (^{205}Tl)，High1 (^{206}Pb)，High2 (^{207}Pb)，High3 (^{208}Pb)。2 ppb 的 GSB Tl 标准溶液对应 ^{205}Tl 信号～1.3V。NIST 981 Pb 标准溶液按照[Pb]/[Tl] = 10/1 加入。

表 2 Neptune Plus MC-ICP-MS 工作参数

工作参数	调整值
冷却器流量/(L·min-1)	16
辅助气流量/(L·min-1)	0.85
雾化器气压/Pa(viaDSN)	2.6×10
射频功率/W	1148
积分时间（s)	4.19
进样速度	100 μL/min
每组测量次数	60
测量组数	1

5.5.5. 实验室空白测试

通过使用与实际样品相同的流程进行 Tl 同位素分析，最终确定整个实验流程中 Tl 空白低于 10 pg，远远低于实际样品中的 Tl 含量的 1‰，对 Tl 同位素测试的最终结果没有影响。

5.5.6. 结果的计算和表示

在 Tl 同位素测试过程中，使用元素稀释法（Pb 做元素稀释剂，使用 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 用于校正计算）来校正仪器的质量分馏定律，计算方法如下：

假设质量分馏遵循指数定律，则有：

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

这里的 R 为真实的同位素比值，r 为仪器测量的同位素比值，M 是相对原子质量，β_{Tl} 是质量分馏因子。则：

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

假设$\beta_{Tl} = \beta_{Pb}$，可得：

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

R_{Pb} 为 Pb 标准溶液 NIST 981 认证过的同位素比值将其代入（1）中可得到真实的 Tl 的同位素比值。

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

$$\varepsilon^{205}Tl_{GSB\ Tl} = \left[\frac{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{sample}}{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{GSB\ Tl}} - 1\right] \times 10000 \quad （4）$$

式中：

$\varepsilon^{205}Tl$ 表示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，‰；

$(R_{Tl})_{sample}$ 表示经过式（1）计算后的样品的同位素比值；

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

结果保留两位小数。

5.5.7. 方法精密度和准确度

对标准溶液 GSB Tl 的重复分析的结果为：$\varepsilon^{205}Tl_{GSB\ Tl} = 0.00 \pm 0.59$‰（n = 32, 2s）。

由于目前国际上尚未报到土壤和沉积物标样的 Tl 同位素组成，我们使用建立的分析方法对 4 种土壤和沉积物标样的 Tl 同位素组成进行分析，结果如下：

表 3 四种地质学标样的 Tl 同位素组成

样品	$\varepsilon^{205}Tl_{GSB\ Tl}$	2sd	n	来源
土壤样品 1	-1.37	0.37	6	本次研究
	-1.6	0.6	6	Brett, Prytulak [4]

样品	$\varepsilon^{205}Tl_{GSB\ Tl}$	2sd	n	来源
土壤样品 2	-1.22	0.34	4	本次研究
沉积物样品 1	12.43	0.71	6	本次研究
	11.6	0.5	6	Nielsen, Rehkämper [8]
沉积物样品 2	4.44	0.73	6	本次研究

其中土壤样品 1，沉积物样品 1、2 是来自于美国地质勘探局的地质学标样，土壤样品 2 是来自于中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所的土壤沉积物。

6. 方法验证

6.1 参与方法验证的实验室基本情况

本标准编制组按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ/T168 - 2020）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号） 的要求，通过筛选，最终选定河北地质大学、西北大学、中国科学院广州地球化学研究所、南京大学和桂林理工大学 6 家具有金属同位素测试条件的实验室对本标准方法进行验证。具体情况详见表 3、表 4、表 5。

表 4 方法验证实验室及人员情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
河北地质大学	尹露	男	34	助理研究员	地球化学	5
西北大学	宗春蕾	女	40	工程师	地球化学	18
	包志安	男	36	高级工程师	地球化学	11
中国科学院广州地球化学研究所	彭冰钰	女	24	实验助理	地球化学	2
	董飞羽	女	27	实验助理	地球化学	4
南京大学	杨涛	男	42	副教授	地质学	15
桂林理工大学	余红霞	女	37	实验师	地球化学	9
国家地质实验测试中心	李超	男	40	研究员	地球化学	15

表 5 方法验证实验室仪器设备使用情况

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
河北地质大学	MC-ICP-MS	Neptune Plus	SN01231N	205Tl: 0.1V/ppb
西北大学	电热板	EG20B	220219G14016	40-200℃
	烘箱	CS101-3EB	98064000	350℃
	离心机	M16	2.221E+13	500-16000rpm，精度≤50rpm
	多接收器电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）	Nu plasma II	Np210	/
	分析天平	AX105	1125253889	0.01mg—31g
广州地球化学研究所	电感耦合等离子体质谱仪	Neptune Plus	SN01289N	量程：50V 灵敏度：205Tl 0.7V/ppb
南京大学	电热板	/	/	/
	MC-ICP-MS	Neptune plus	/	/
	电子天平	/	/	/
桂林理工大学	多接收电感耦合等离子体质谱仪	Neptune Plus	SN01204 N	系统稳定性<50ppm/h，丰度灵敏度<0.5ppm
	Milli-Q 超纯水机	Advantage A10	/	电阻率 18.2 MΩ
	蒸酸器	CleanAcids 3—500ml	/	功率 2000W，电源 230V

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
				9Amp
	电热板	DBF-1,400×300mm	/	功率 2KW，电源 220V 50Hz
	离心机	MC-12plus	/	功率 45w，转速 500~12000rpm ±5%
	天平	BSA124S-CW	3137815764	Max=220g，Min=10mg，d=0.1mg，e=1mg
国家地质实验测试中心	MC-ICP-MS	Neptune Plus	SN01231N	208Pb：0.1V/ppb，X+Jet 锥
	电热板	EH20A-plus	80515E3044	40-220℃

表 6 方法验证实验室试剂和溶剂使用情况

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
河北地质大学	硝酸	阿拉丁，GR	亚沸蒸馏纯化 2 次
	盐酸	阿拉丁，ACS	
	氢氟酸	阿拉丁，电子级	
	饱和溴水	天津大茂，AR 级	/
	SO_2 气体	大连大特气体有限公司，99.9%	/
	饱和 H_2SO_3 溶液	自制	SO_2 气体通入超纯水至饱和
西北大学	盐酸	Merck 公司、optimal 级别	/
	硝酸		/

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
	氢氟酸	Fisher Scientific 公司、optimal 级别	/
	饱和溴水	福晨（天津）化学试剂有限公司、 分析纯	/
	二氧化硫标准气体	陕西沁蓝化工科技有限公司	/
	Milli-Q H2O	Millipore	MILLI-Q IQ7000
广州地球化学研究所	硝酸	阿拉丁，电子级	亚沸蒸馏纯化 2 次
	盐酸		亚沸蒸馏纯化 2 次
	氢氟酸		亚沸蒸馏纯化 1 次
	饱和溴水	自制	由购买自上海凌峰试剂的液溴（AR）用超纯水稀释至饱和制得
	饱和 H_2SO_3 溶液	自制	由购买自广州广汽的 SO2 气体（99.9%）通入超纯水至饱和制得
南京大学	浓 HCl	优级纯试剂	经 Savillex DST 1000 亚沸蒸馏器蒸馏一次至两次制得
	浓 HNO_3		
	浓 HF	优级纯试剂	经 Savillex DST 1000 亚沸蒸馏器两次亚沸蒸馏制得
	Milli-Q H_2O	/	采用 MillQ（Millipore，Bedford，MA，USA）装置纯化
	亚硫酸	Alfa Aesar；最低含二氧化硫 6.0%	/
	溴水	永华；3%溴水	/
	AG1-X8 离子交换树脂	200-400 mesh，Bio-Rad	/
桂林理工大学	NIST SRM981PB	Spex certiprep	/

验证单位	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
	GSB Tl	国家有色金属及电子材料分析测试中心	/
	H_2O_2	Fisher Scientific、optimal	/
	SiO_2 标准气体	大连大特气体有限公司，99.9%	/
	浓 HCl	上海傲班科技有限公司、37% G4	/
	浓 HNO_3	上海傲班科技有限公司、69% G4	/
	浓 HF	上海傲班科技有限公司、49% G4	/
	浓 HCl	上海傲班科技有限公司、37% G3	/
	浓 HNO_3	上海傲班科技有限公司、69% G3	/
	浓 HF	上海傲班科技有限公司、49% G3	/
	浓 HCl	国药集团化学试剂有限公司、37% 优级纯	二次纯化
	浓 HNO_3	国药集团化学试剂有限公司、69% 优级纯	
	浓 HF	国药集团化学试剂有限公司、49% 优级纯	
国家地质实验测试中心	硝酸	Fisher Scientific 公司、optimal 级别	亚沸蒸馏纯化 2 次
	盐酸	Fisher Scientific 公司、optimal 级别	亚沸蒸馏纯化 2 次
	氢氟酸	Fisher Scientific 公司、optimal 级别	亚沸蒸馏纯化 2 次
	饱和溴水	天津大茂，AR 级	/

6.2 方法验证方案

6.2.1 方法验证内容

(1) 方法精密度

4 种不同含量水平的土壤样品、沉积物样品，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(2) 方法准确度

4 种不同含量水平的土壤样品、沉积物样品，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值和相对误差。

6.2.2 样品准备

准备了 4 种不同含量水平的土壤和沉积物样品，分别为土壤样品 1、土壤样品 2、沉积物样品 1 和沉积物样品 2，统一分发到 6 家验证单位。

6.3 方法验证过程

确定方法验证单位，按照方法验证方案由编制单位统一准备实验用品。与验证单位确定验证时间。在方法验证前，组织参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.4 方法验证结果

6.4.1 精密度数据

6 家验证单位分别对 4 种不同铊含量水平的土壤和沉积物样品，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差，具体数据如表 7 所示 。

表 7 铊同位素精密度测试数据汇总表

$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$												
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		

$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$				
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**
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

6.4.2 正确度数据

6 家验证单位分别对 4 种不同铊含量水平的土壤和沉积物样品，按照全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均相对误差和相对误差的标准偏差，具体数据如表 8 所示。

表 8 铊同位素正确度测试数据汇总表

$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$								
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
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	

参考文献

1. Rehkämper, M. and A.N. Halliday, *The precise measurement of Tl isotopic compositions by MC-ICPMS: Application to the analysis of geological materials and meteorites.* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1999. **63**(6): p. 935-944.
2. Liu, J., et al., *Thallium isotopic fractionation in industrial process of pyrite smelting and environmental implications.* J Hazard Mater, 2020. **384**: p. 121378.
3. Nielsen, S.G., et al., *The precise and accurate determination of thallium isotope compositions and concentrations for water samples by MC-ICPMS.* Chemical Geology, 2004. **204**(1-2): p. 109-124.
4. Brett, A., et al., *Thallium Mass Fraction and Stable Isotope Ratios of Sixteen Geological Reference Materials.* Geostandards and Geoanalytical Research, 2018. **42**(3): p. 339-360.
5. Vaněk, A., et al., *Thallium stable isotope ratios in naturally Tl-rich soils.* Geoderma, 2020. **364**.
6. Howarth, S., et al., *Thallium concentration and thallium isotope composition of lateritic terrains.* Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2018. **239**: p. 446-462.
7. Vaněk, A., et al., *Thallium stable isotope fractionation in white mustard: Implications for metal transfers and incorporation in plants.* Journal of Hazardous Materials, 2019. **369**: p. 521-527.
8. Nielsen, S.G., M. Rehkämper, and J. Prytulak, *Investigation and Application of Thallium Isotope Fractionation*, in *Non-Traditional Stable Isotopes*, F.Z. Teng, J. Watkins, and N. Dauphas, Editors. 2017, Mineralogical Soc Amer & Geochemical Soc: Chantilly. p. 759-798.

附件-6 家验证单位报告

河北地质大学

西北大学

中国科学院广州地球化学研究所

南京大学

桂林理工大学

国家地质分析测试中心

土 壤 和 沉 积 物 钕 同 位 素
测 定 方 法 验 证 报 告

项 目 名 称：土壤和沉积物中钕同位素测定的方法验证

委 托 方（甲方）：广东省生态环境监测中心

受 托 方（乙方）：河北地质大学

1.实验室基本情况

本次验证实验于河北地质大学区域地质与成矿重点实验室完成。该实验室隶属于河北省战略性关键矿产资源重点实验室为河北省省级重点实验室，主要负责矿物、岩石、土壤等样品的元素含量及同位素分析。实验室配备有多接受电感耦合等离子质谱、电感耦合等离子质谱、离子色谱仪等多件大型仪器以及独立的超结净化学处理实验室，可以满足本次验证实验的各项要求。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
尹露	男	34 岁	助理研究员	地球化学	5 年

表 2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
MC-ICP-MS	Neptune Plus	SN01231N	205Tl: 0.1V/ppb	Aridus, X+Jet 锥

表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
硝酸	阿拉丁，GR	亚沸蒸馏纯化 2 次
盐酸	阿拉丁，ACS	亚沸蒸馏纯化 2 次
氢氟酸	阿拉丁，电子级	亚沸蒸馏纯化 1 次
饱和溴水	天津大茂，AR 级	/
SO_2 气体	大连大特气体有限公司，99.9%	/
饱和 H_2SO_3 溶液	自制	SO_2 气体通入超纯水至饱和

2.样品

土壤样品 1，土壤样品 2，沉积物样品 1 和沉积物样品 2。

3.分析步骤

本次验证实验的所有化学前处理步骤都与超洁净实验室内完成。

3.1 样品溶解

根据土壤和沉积物中铊的含量，称取 25-350 mg 粉末状样品于 PFA 材质的溶样杯中，加入适量浓 HF 和浓 HNO_3 混合，密封后，放置烘箱在 190 ℃下消解

2 天。消解结束待溶样杯冷却至室温，将样品转移至 Teflon 杯中，开盖在电热板上 120 ℃蒸干，加入 2 mL 6M HCl 溶解，然后开盖在电热板上 120 ℃蒸干，并重复一次。最后将样品溶解在 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-10%Br_2，密封溶样杯，电热板上 80 ℃反应 12 小时，待溶液冷却后进行色谱分离。

3.2 化学分离

色谱分离的步骤如下：

1) 取干净的 0.4mL AG1-X8 阴离子树脂（200-400 目）装填在内径为 0.6 cm 的树脂柱中。
2) 向树脂柱中缓慢加入 2 mL 1 M HNO_3 和 2 mL 超纯水交替洗树脂，重复三遍，再用 1 mL 0.1M HCl-6%SO_2 清洗两遍，再用 1 mL 超纯水清洗两遍。
3) 最后用 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-1%Br_2，再平衡 2—3 次后用于样品分离。
4) 将冷却后的样品溶液摇匀离心后，取上清液加载于树脂柱上，待溶液滴至完毕。
5) 缓慢加入 2 mL 2M HNO_3，重复淋洗 6 次。
6) 缓慢加入 2 mL 超纯水淋洗 1 次。
7) 收集 Tl：先加入 1 mL 0.1M HCl-6% SO_2，然后将树脂柱下端密封，并使树脂和溶液充分混合接触，静置反应 1 小时。打开密封，待溶液滴空后，再依次加入 0.5 mL，0.5 mL，1 mL0.1M HCl-6% SO_2 以确保完全收集 Tl。
8) 将收集到的 0.1M HCl—6% SO_2 溶液浓缩至 5-10μL，然后用 0.1% H_2SO4%-2% HNO_3 稀释至 0.5 mL，密封保存，准备进行质谱测试。

3.3 Tl 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.3.1 测试仪器参数和仪器稳定性

Tl 同位素的测定在 Thermo-Fisher Scientific Neptune Plus MC-ICP-MS 上进行。测试样品 Tl 同位素过程中仪器参数详见下表 4。进样使用 Aridus III 膜去溶雾化系统。测试时每个样品均采集 30 个数据点，设置每个数据点的积分时间为 4.19s。为了减少 Tl 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% HNO3%-0.1% H_2SO_4 的混合溶液。Tl 同位素测试的杯结构分别为：Low3 (^{202}Hg)，Low2 (^{203}Tl)，Low1 (^{204}Pb)，C (^{205}Tl)，

High1 (^{206}Pb)，High2 (^{207}Pb)，High3 (^{208}Pb)。2 ppb 的 GSB Tl 标准溶液对应 ^{205}Tl 信号～1.3V。NIST 981 Pb 标准溶液按照[Pb]/[Tl] = 12/1 加入。

表 4 Tl 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
射频功率（RF power）	1200 W
载气流速（Aux Gas）	0.98 L min^{-1}
进样流速（Sample Gas）	0.975 L min^{-1}
冷却气流速（Cool Gas）	16 L min^{-1}
Interface cones	Jet cone + X cone
放大器电阻	10^{11} Ω
积分时间	4.19 s
Aridus III	
吹扫气流速	2.75 L min^{-1}
氮气流速	2.6 mL min^{-1}
雾室温度	104 ℃
脱溶温度	140 ℃

在 MC-ICP-MS 测试样品 Tl 同位素过程中，间插测试国际 Tl 标准样品 NIST SRM 997 溶液，以监控质谱仪测试过程的稳定性。根据对 GSB Tl 标准溶液的重复测定（n=18）得到结果为：$\varepsilon^{205}Tl_{997}$ = 0.98 ± 0.50 (2SD, n = 5)与推荐参考值 0.88±0.59 在误差范围内一致（Wang et al., 2023）。

3.3.2 质量歧视校正

在 Tl 同位素测试过程中，使用元素稀释法（Pb 做元素稀释剂，使用 ^{208}Pb/^{206}Pb 用于校正计算）来校正仪器的质量分馏定律，计算方法如下：

假设质量分馏遵循指数定律，则有：

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

这里的 R 为真实的同位素比值，r 为仪器测量的同位素比值，M 是相对原子质量，β_{Tl} 是质量分馏因子。则：

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

假设$\beta_{Tl} = \beta_{Pb}$，可得：

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

R_{Pb} 为 Pb 标准溶液 NIST 981 认证过的同位素比值将其代入（1）中可得到真实的 Tl 的同位素比值。

Tl 同位素组成使用样品的 ^{205}Tl/^{203}Tl 真实值相对于标准物质的万分偏差（‰）

$\varepsilon^{205}Tl_{997}$ 来表示，即：

$$\varepsilon^{205}Tl_{997} = \left[\frac{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{sample}}{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{997}} - 1\right] \times 10000\ ‰ \quad （4）$$

4.测试结果

针对土壤样品 1、土壤样品 2、沉积物样品 1 和沉积物样品 2 的 Tl 同位素进行了 6 次重复样分析，样品整体回收率大于 95%，流程空白小于 0.002 ng. 样品测试方法采用标准溶液－样品－标准溶液（SSB）测试法，测试结果如表

4.1 方法精密度测试数据

表 5 方法精密度测试数据

平行号		试样			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-2.71	-1.85	11.02	2.98
	2	-2.87	-2.07	11.14	3.05
	3	-2.51	-2.01	11.40-	3.02
	4	-2.31	-1.71	10.87	2.95
	5	-2.57	-1.72	10.40	2.87
	6	-2.38	-1.91	10.75	2.69
平均值（‰）		-2.56	-1.88	10.84	2.93
标准偏差		0.19	0.13	0.25	0.12
相对标准偏差（%)		-7.42	-7.19	2.35	4.10

4.2 方法准确度测试数据

表 6 方法准确度测试数据

平行号		试样			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-1.89	-2.05	11.17	3.07
	2	-2.09	-2.50	10.80	2.60
	3	-1.86	-2.12	10.85	3.17
	4	-2.32	-2.21	10.75	3.18

平行号		试样			
		土壤样品 1	**土壤样品 2**	**沉积物样品 1**	**沉积物样品 2**
	5	-1.93	-2.15	10.21	2.95
	6	-2.23	-2.26	10.97	3.37
平均值（‰）		-2.05	-2.22	10.79	3.06
有证标准物质推荐值（‰）		-2.52	-2.22	10.72	3.28
相对误差（%）		-18.52	-0.23	0.67	-6.81

土 壤 和 沉 积 物 钕 同 位 素
测 定 方 法 验 证 报 告

项 目 名 称：土壤和沉积物中钕同位素测定的方法验证

委 托 方（甲方）：广东省生态环境监测中心

受 托 方（乙方）：西北大学

1.实验室基本情况

大陆动力学国家重点实验室（西北大学）以“面向前沿、追求卓越、促进交叉、引领发展”为宗旨，拥有一批先进的大型仪器设备，围绕当今地球科学最前沿的大陆构造与动力学核心科学问题进行重点建设，建成了以矿物微区分析、构造过程中元素和同位素迁移规律、构造事件多元同位素定年为特色的研究和测试平台，分析测试水平已与国际接轨。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
宗春蕾	女	40 岁	工程师	地球化学	18 年
包志安	男	36 岁	高级工程师	地球化学	11 年

表 2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
电热板	EG20B	220219G14016	40-200℃
烘箱	CS101-3EB	98064000	350℃
离心机	M16	22210018060011	500-16000rpm，精度≤50rpm
多接收器电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）	Nu plasma II	Np210	/
分析天平	AX105	1125253889	0.01mg—31g

表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
盐酸	Merck 公司、optimal 级别	/
硝酸	Merck 公司、optimal 级别	/
氢氟酸	Fisher Scientific 公司、optimal 级别	/
饱和溴水	福晨（天津）化学试剂有限公司、 分析纯	/
二氧化硫标准气体	陕西沁蓝化工科技有限公司	/
Milli-Q H_2O	Millipore	MILLI-Q IQ7000

2.样品

土壤样品 1、土壤样品 2、沉积物样品 1 和沉积物样品 2。

3.分析步骤

以下所有化学前处理方面操作均是在超洁净化学实验室完成的

3.1 样品溶解

根据土壤和沉积物中铊的含量，称取 25-350 mg 粉末状样品于 PFA 材质的溶样杯中，加入适量浓 HF 和浓 HNO_3 混合，密封后，放置烘箱在 190 ℃下消解 2 天。消解结束待溶样杯冷却至室温，将样品转移至 Teflon 杯中，开盖在电热板上 120 ℃蒸干，加入 2 mL 6M HCl 溶解，然后开盖在电热板上 120 ℃蒸干，并重复一次。最后将样品溶解在 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-10%Br_2，密封溶样杯，电热板上 80 ℃反应 12 小时，待溶液冷却后进行色谱分离。

3.2 化学分离

色谱分离的步骤如下：

1) 取干净的 0.4mL AG1-X8 阴离子树脂（200-400 目）装填在内径为 0.6 cm 的树脂柱中。
2) 向树脂柱中缓慢加入 2 mL 1 M HNO_3 和 2 mL 超纯水交替洗树脂，重复三遍，再用 1 mL 0.1M HCl-6%SO_2 清洗两遍，再用 1 mL 超纯水清洗两遍。
3) 最后用 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-1%Br_2，再平衡 2—3 次后用于样品分离。
4) 将冷却后的样品溶液摇匀离心后，取上清液加载于树脂柱上，待溶液滴至完毕。
5) 缓慢加入 2 mL 2M HNO_3，重复淋洗 6 次。
6) 缓慢加入 2 mL 超纯水淋洗 1 次。
7) 收集 Tl：先加入 1 mL 0.1M HCl-6% SO_2，然后将树脂柱下端密封，并使树脂和溶液充分混合接触，静置反应 1 小时。打开密封，待溶液滴空后，再依次加入 0.5 mL，0.5 mL，1 mL0.1M HCl-6% SO_2 以确保完全收集 Tl。
8) 将收集到的 0.1M HCl—6% SO_2 溶液浓缩至 5-10μL，然后用 0.1% H_2SO4%-2% HNO_3 稀释至 0.5 mL，密封保存，准备进行质谱测试。

3.3 Tl 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.3.1 测试仪器参数和仪器稳定性

样品的 Tl 同位素比值测试在多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）进行。Nu plasma II MC-ICP-MS 配有 16 个法拉第电磁接收杯，测试样品 Tl 同位素过程中仪器参数详见表 1。测试时每个样品均采集 30 个数据点，设置每个数据点的积分时间为 4.19s。样品和标准溶液的介质均使用 0.1%H_2SO4%-2%HNO_3。

表 4 Tl 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
低真空（Fore Vacuum）	3.4e-004 mbar
高真空（High Vacuum）	1.60e-007 mbar
离子吸气压力（Ion Getter Press）	1.3e-008 mbar
高压（High voltage）	6000 V
冷却气体（Cool Gas）	15.00 L/min
运行功率（Running power）	1300 W
载气（Aux Gas）	0.8 L/min
进样速率（Mix Gas）	1.00 L/min
进样液体中 Pb 浓度	20 ppb

在 MC-ICP-MS 测试样品 Tl 同位素过程中，间插测试国际 Tl 标准样品 NIST SRM 997 溶液，以监控质谱仪测试过程的稳定性。根据对 GSB Tl 标准溶液的重复测定（n=5）得到结果为：$\varepsilon^{205}Tl_{997}$ = 0.67±0.09(2SD, n = 5)与推荐参考值 0.88±0.59 在误差范围内一致（Wang et al，2023）。

3.3.2 质量歧视校正

在 Tl 同位素测试过程中，使用元素稀释法（Pb 做元素稀释剂，使用 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 用于校正计算）来校正仪器的质量分馏定律，计算方法如下：

假设质量分馏遵循指数定律，则有：

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

这里的 R 为真实的同位素比值，r 为仪器测量的同位素比值，M 是相对原子质量，β_{Tl} 是质量分馏因子。则：

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

假设$\beta_{Tl} = \beta_{Pb}$，可得：

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

R_{Pb}为 Pb 标准溶液 NIST 981 认证过的同位素比值将其代入（1）中可得到真实的 Tl 的同位素比值。

Tl 同位素组成使用样品的$^{205}Tl/^{203}Tl$真实值相对于标准物质的万分偏差（‰）$\varepsilon^{205}Tl_{997}$来表示，即：

$$\varepsilon^{205}Tl_{997} = \left[\frac{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{sample}}{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{997}} - 1\right] \times 10000 \text{ ‰} \quad （4）$$

根据本实验中 GSB Tl 的$\varepsilon^{205}Tl_{997} = 0.67 \pm 0.09$ (2SD, n = 5)，推导出样品的$\varepsilon^{205}Tl_{GSB\ Tl} = \varepsilon^{205}Tl_{997} - 0.67$。

4.测试结果

样品整体回收率＞97%，全流程空白＜10pg。

一共分析了 4 个标准物质，每个样品做 6 个平行样品分析，采用 SSB 方法测试，共测试 153 个数据（含质控样品）。

4.1 方法精密度测试数据

表 5 方法精密度测试数据

平行号		试样品			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-2.19	-0.92	11.51	3.51
	2	-1.80	-1.11	11.41	3.54
	3	-1.82	-1.00	11.35	3.36
	4	-1.90	-1.33	11.83	3.26
	5	-1.93	-1.22	11.37	3.30
	6	-2.22	-1.09	11.77	3.26
平均值（‰）		-1.98	-1.11	11.54	3.37
标准偏差（%）		0.17	0.13	0.19	0.11
相对标准偏差（%）		-8.48	-12.13	1.66	3.37

4.2 方法准确度测试数据

表 6 方法准确度测试数据

平行号		试样品			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-2.23	-1.28	11.67	3.20
	2	-2.47	-1.53	11.30	2.99
	3	-2.61	-1.37	11.75	3.03
	4	-2.15	-1.11	11.31	3.03
	5	-2.06	-1.30	11.82	3.60
	6	-2.11	-1.07	11.05	3.37
平均值（‰）		-2.27	-1.28	11.48	3.20
有证标准物质推荐值（‰）		-2.52	-2.22	10.72	3.28
相对误差（%）		-9.85	-42.49	7.12	-2.34

土 壤 和 沉 积 物 钍 同 位 素
测 定 方 法 验 证 报 告

项 目 名 称：土壤和沉积物中钍同位素测定的方法验证

委 托 方（甲方）：广东省生态环境监测中心

受 托 方（乙方）：中国科学院广州地球化学研究所

1.实验室基本情况

本次验证实验于同位素地球化学国家重点实验室完成。该实验室依托中国科学院广州地球化学研究所，实验室旨在开展引领学术前沿的同位素地球化学基础理论和方法的研究探索，加强同位素地球化学分析相关新技术、新方法的研发，揭示地球内部和浅表地质过程中元素和同位素组成及演变规律。实验室配备有多接受电感耦合等离子质谱、电感耦合等离子质谱、热电离质谱、激光剥蚀－电感耦合等离子体质谱等多件大型仪器以及独立的超结净化学处理实验室，可以满足本次验证实验的各项要求。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
彭冰钰	女	24 岁	实验助理	地球化学	2 年
董飞羽	女	27 岁	实验助理	地球化学	4 年

表 2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
电感耦合等离子体质谱仪	Neptune Plus	SN01289N	量程：50V 灵敏度：205Tl 0.7V/ppb	Aridus, X+Jet 锥

表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
硝酸	阿拉丁，电子级	亚沸蒸馏纯化 2 次
盐酸	阿拉丁，电子级	亚沸蒸馏纯化 2 次
氢氟酸	阿拉丁，电子级	亚沸蒸馏纯化 1 次
饱和溴水	自制	由购买自上海凌峰试剂的液溴（AR）用超纯水稀释至饱和制得
饱和 H_2SO_3 溶液	自制	由购买自广州广汽的 SO_2 气体（99.9%）通入超纯水至饱和制得

2.样品

土壤样品 1、土壤样品 2、沉积物样品 1 和沉积物样品 2。

3.分析步骤

本次验证试验所有操作均在百级超洁净化学实验台中完成的。

3.1 样品溶解

根据土壤和沉积物中铊的含量，称取 25-350 mg 粉末状样品于 PFA 材质的溶样杯中，加入适量浓 HF 和浓 HNO_3 混合，密封后，放置烘箱在 190 ℃下消解 2 天。消解结束待溶样杯冷却至室温，将样品转移至 Teflon 杯中，开盖在电热板上 120 ℃蒸干，加入 2 mL 6M HCl 溶解，然后开盖在电热板上 120 ℃蒸干，并重复一次。最后将样品溶解在 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-10%Br_2，密封溶样杯，电热板上 80 ℃反应 12 小时，待溶液冷却后进行色谱分离。

3.2 化学分离

色谱分离的步骤如下：

1) 取干净的 0.4mL AG1-X8 阴离子树脂（200-400 目）装填在内径为 0.6 cm 的树脂柱中。
2) 向树脂柱中缓慢加入 2 mL 1 M HNO_3 和 2 mL 超纯水交替洗树脂，重复三遍，再用 1 mL 0.1M HCl-6%SO_2 清洗两遍，再用 1 mL 超纯水清洗两遍。
3) 最后用 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-1%Br_2，再平衡 2—3 次后用于样品分离。
4) 将冷却后的样品溶液摇匀离心后，取上清液加载于树脂柱上，待溶液滴至完毕。
5) 缓慢加入 2 mL 2M HNO_3，重复淋洗 6 次。
6) 缓慢加入 2 mL 超纯水淋洗 1 次。
7) 收集 Tl：先加入 1 mL 0.1M HCl-6% SO_2，然后将树脂柱下端密封，并使树脂和溶液充分混合接触，静置反应 1 小时。打开密封，待溶液滴空后，再依次加入 0.5 mL，0.5 mL，1 mL0.1M HCl-6% SO_2 以确保完全收集 Tl。
8) 将收集到的 0.1M HCl—6% SO_2 溶液浓缩至 5-10μL，然后用 0.1% H_2SO4%-2% HNO_3 稀释至 0.5 mL，密封保存，准备进行质谱测试。

3.3 Tl 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.3.1 测试仪器参数和仪器稳定性

Tl 同位素的测定在 Thermo-Fisher Scientific Neptune Plus MC-ICP-MS 上进行。测试样品 Tl 同位素过程中仪器参数详见下表。进样使用 Aridus III 膜去溶雾化系统。测试时每个样品均采集 30 个数据点，设置每个数据点的积分时间为 4.19s。为了减少 Tl 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% HNO3%-0.1% H_2SO_4 的混合溶液。Tl 同位素测试的杯结构分别为：Low3 (^{202}Hg)，Low2 (^{203}Tl)，Low1 (^{204}Pb)，C (^{205}Tl)，High1 (^{206}Pb)，High2 (^{207}Pb)，High3 (^{208}Pb)。2 ppb 的 GSB Tl 标准溶液对应 ^{205}Tl 信号～1.3V。NIST 981 Pb 标准溶液按照[Pb]/[Tl] = 10/1 加入。

表 4 Tl 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
射频功率（RF power）	1200 W
载气流速（Aux Gas）	0.98 L min-1
进样流速（Sample Gas）	0.975 L min-1
冷却气流速（Cool Gas）	16 L min-1
Interface cones	Jet cone + X cone
放大器电阻	1011 Ω
积分时间	4.19 s
Aridus III	
吹扫气流速	2.75 L min-1
氮气流速	2.6 mL min-1
雾室温度	110 ℃
脱溶温度	140 ℃

在 Neptune MC-ICP-MS 测试样品 Pb 同位素过程中，间插测试国际 Tl 标准样品 NIST SRM 997 溶液，以监控质谱仪测试过程的稳定性。此外，本实验室对国产 Tl 标准溶液 GSB Tl 进行重复测定，得到的结果为：$\varepsilon^{205}Tl_{GSB\ Tl} = 0.60 \pm 0.37$（2SD，n = 7）。

3.3.2 质量歧视校正

在 Tl 同位素测试过程中，使用元素稀释法（Pb 做元素稀释剂，使用 ^{208}Pb/^{206}Pb 用于校正计算）来校正仪器的质量分馏定律，计算方法如下：

假设质量分馏遵循指数定律，则有：

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

这里的 R 为真实的同位素比值，r 为仪器测量的同位素比值，M 是相对原子质量，β_{Tl} 是质量分馏因子。则：

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

假设 $\beta_{Tl} = \beta_{Pb}$，可得：

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

R_{Pb} 为 Pb 标准溶液 NIST 981 认证过的同位素比值将其代入（1）中可得到真实的 Tl 的同位素比值。

Tl 同位素组成使用样品的 $^{205}Tl/^{203}Tl$ 真实值相对于标准物质的万分偏差（‰）$\varepsilon^{205}Tl_{997}$ 来表示，即：

$$\varepsilon^{205}Tl_{std} = \left[\frac{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{sample}}{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{\text{std}}} - 1\right] \times 10000\ ‰ \quad （4）$$

4. 测试结果

针对土壤样品 1、土壤样品 2 、沉积物样品 1 和沉积物样品 2 的 Tl 同位素分别进行 6 次重复分析，并通过 MC-ICP-MS 评估样品的回收率，结果显示，该方法的样品整体回收率 ＞95%。通过扫描空白样品的 ^{205}Tl 信号来评估实验流程空白，结果显示，^{205}Tl 信号低于 0.0025 mV，这表明，实验过程中的 Tl 空白低于 0.002 ng，相对于样品的 Tl 含量（＞50 ng）可以忽略不计。

在本次实验中，共测试了 113 个样品，其中包括 77 个质控样品，36 个验证样品。对于国际通用的质控样品 NIST SRM 997 的分析结果为 $\varepsilon^{205}Tl_{997}$ = -0.05 ± 0.53 (2SD, n = 70)，此外，还分析了国产 Tl 标准溶作为第二种质控样品，测试结果为 $\varepsilon^{205}Tl_{997}$ = 0.60 ± 0.37 (2SD, n = 7)，与推荐参考值 0.88±0.59 在误差范围内一致，测试结果如表 5、6。

4.1 方法精密度测试数据

表 5 方法精密度测试数据

平行号		试样			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997}$ Tl	1	-2.53	-1.70	11.04	2.58
	2	-2.71	-1.79	10.83	2.83
	3	-2.41	-1.87	10.80	2.58
	4	-2.60	-2.25	11.25	2.95
	5	-2.81	-1.77	11.42	2.74
	6	-2.67	-1.73	11.06	2.59
平均值（‰）		-2.62	-1.85	11.07	2.71
标准偏差（%)		0.13	0.19	0.22	0.14
相对标准偏差（%)		-4.91	-10.04	1.97	5.24

4.2 方法准确度测试数据

表 6 方法精密度测试数据

平行号		试样品			
		土壤样品 1	**土壤样品 2**	**沉积物样品 1**	**沉积物样品 2**
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-2.23	-1.69	11.17	2.86
	2	-2.85	-1.91	10.80	3.59
	3	-2.69	-2.33	10.85	3.55
	4	-1.93	-2.45	10.74	3.05
	5	-2.36	-1.80	10.21	2.81
	6	-2.02	-1.96	10.97	2.82
平均值（‰）		-2.35	-2.02	10.79	3.11
有证标准物质推荐值（‰）		-2.52	-2.22	10.72	3.28
相对误差（%）		-6.88	-8.86	0.65	-5.08

土 壤 和 沉 积 物 钕 同 位 素
测 定 方 法 验 证 报 告

项 目 名 称：土壤和沉积物中钕同位素测定的方法验证

委 托 方（甲方）：广东省生态环境监测中心

受 托 方（乙方）：南京大学

1.实验室基本情况

内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室（南京大学）现有建筑面积约4000平方米，拥有一批先进的仪器设备，总值达11500万元。历经近二十年的建设与开放运行，实验分析系统不断完善，建立和形成了以矿物结构与成分分析平台、元素与同位素分析平台、高温高压实验平台、成矿流体分析平台、古地磁与构造热年代学平台、生物－环境共演化及地学大数据和高性能计算平台等七大集群为主的实验室技术支撑平台，在微束分析、同位素分析、成矿流体分析等领域形成自己的技术特色。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
杨涛	男	42 岁	副教授	地质学	15 年

表 2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
电热板	/	/	/
MC-ICP-MS	Neptune plus	/	/
电子天平	/	/	/

表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
浓 HCl	优级纯试剂	经 Savillex DST 1000 亚沸蒸馏器蒸馏一次至两次制得
浓 HNO_3		
浓 HF	优级纯试剂	经 Savillex DST 1000 亚沸蒸馏器两次亚沸蒸馏制得
Milli-Q H_2O	/	采用 MillQ（Millipore，Bedford，MA，USA）装置纯化
亚硫酸	Alfa Aesar；最低含二氧化硫 6.0%	/
溴水	永华；3%溴水	/
AG 1-X8 离子交换树脂	200-400 mesh，Bio-Rad	/

2.样品

分析样品四份，分别为：土壤样品 1、土壤样品 2、沉积物样品 1 和沉积物样品 2。

3.分析步骤

本次验证试验所有操作均在超洁净化学实验台中完成的。

3.1 样品溶解

根据土壤和沉积物中铊的含量，称取 25-350 mg 粉末状样品于 PFA 材质的溶样杯中，加入适量浓 HF 和浓 HNO_3 混合，密封后，放置烘箱在 190 ℃下消解 2 天。消解结束待溶样杯冷却至室温，将样品转移至 Teflon 杯中，开盖在电热板上 120 ℃蒸干，加入 2 mL 6M HCl 溶解，然后开盖在电热板上 120 ℃蒸干，并重复一次。最后将样品溶解在 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-10%Br_2，密封溶样杯，电热板上 80 ℃反应 12 小时，待溶液冷却后进行色谱分离。

3.2 化学分离

色谱分离的步骤如下：

1) 取干净的 0.4mL AG1-X8 阴离子树脂（200-400 目）装填在内径为 0.6 cm 的树脂柱中。
2) 向树脂柱中缓慢加入 2 mL 1 M HNO_3 和 2 mL 超纯水交替洗树脂，重复三遍，再用 1 mL 0.1M HCl-6%SO_2 清洗两遍，再用 1 mL 超纯水清洗两遍。
3) 最后用 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-1%Br_2，再平衡 2—3 次后用于样品分离。
4) 将冷却后的样品溶液摇匀离心后，取上清液加载于树脂柱上，待溶液滴至完毕。
5) 缓慢加入 2 mL 2M HNO_3，重复淋洗 6 次。
6) 缓慢加入 2 mL 超纯水淋洗 1 次。
7) 收集 Tl：先加入 1 mL 0.1M HCl-6% SO_2，然后将树脂柱下端密封，并使树脂和溶液充分混合接触，静置反应 1 小时。打开密封，待溶液滴空后，再依次加入 0.5 mL，0.5 mL，1 mL0.1M HCl-6% SO_2 以确保完全收集 Tl。
8) 将收集到的 0.1M HCl—6% SO_2 溶液浓缩至 5-10μL，然后用 0.1% H_2SO4%-2% HNO_3 稀释至 0.5 mL，密封保存，准备进行质谱测试。

3.3 Tl 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.3.1 测试仪器参数和仪器稳定性

样品的 Tl 同位素比值测试在多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）进行。Nu plasma II MC-ICP-MS 配有 16 个法拉第电磁接收杯，测试样品 Tl 同位素过程中仪器参数详见表 1。测试时每个样品均采集 30 个数据点，设置每个数据点的积分时间为 4.19s。样品和标准溶液的介质均使用 0.1% H_2SO4%-2% HNO_3。

表 4 Tl 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
低真空（Fore Vacuum）	3.4e-004 mbar
高真空（High Vacuum）	1.60e-007 mbar
离子吸气压力（Ion Getter Press）	1.3e-008 mbar
高压（High voltage）	6000 V
冷却气体（Cool Gas）	15.00 L/min
运行功率（Running power）	1300 W
载气（Aux Gas）	0.8 L/min
进样速率（Mix Gas）	1.00 L/min
进样液体中 Pb 浓度	20 ppb

在 MC-ICP-MS 测试样品 Tl 同位素过程中，间插测试国际 Tl 标准样品 NIST SRM 997 溶液，以监控质谱仪测试过程的稳定性。根据对 GSB Tl 标准溶液的重复测定（n=5）得到结果为：$\varepsilon^{205}Tl_{997}$ = 0.67 ± 0.09 (2SD, n = 5)与推荐参考值 0.88±0.59 在误差范围内一致（Wang et al，2023）。

3.4.2 质量歧视校正

在 Tl 同位素测试过程中，使用元素稀释法（Pb 做元素稀释剂，使用 $^{208}Pb/^{206}Pb$ 用于校正计算）来校正仪器的质量分馏定律，计算方法如下：

假设质量分馏遵循指数定律，则有：

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

这里的 R 为真实的同位素比值，r 为仪器测量的同位素比值，M 是相对原子质量，β_{Tl} 是质量分馏因子。则：

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

假设$\beta_{Tl} = \beta_{Pb}$，可得：

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

R_{Pb}为 Pb 标准溶液 NIST 981 认证过的同位素比值将其代入（1）中可得到真实的 Tl 的同位素比值。

Tl 同位素组成使用样品的$^{205}Tl/^{203}Tl$真实值相对于标准物质的万分偏差（‰）$\varepsilon^{205}Tl_{997}$来表示，即：

$$\varepsilon^{205}Tl_{997} = \left[\frac{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{sample}}{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{997}} - 1\right] \times 10000\ ‰ \quad (4)$$

4.测试结果

样品回收率在 99%以上，流程空白低于 10pg。共测试样品 51 个，其中流程空白 2 个，质控样品（标准样品 GSB Tl）25 个，有证标样 24 个。质控样品精度、准确度在误差范围内与推荐值一致。具体详情可见最后附件参考表 5、6。

4.1 方法精密度测试数据

表 5 方法精密度测试数据

平行号		试样品			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-3.22	-2.52	11.60	2.86
	2	-2.83	-2.03	12.01	2.88
	3	-2.08	-3.08	11.35	3.35
	4	-1.97	-2.75	11.13	3.19
	5	-2.35	-2.84	10.81	3.28
	6	-2.42	-2.74	10.54	3.46
平均值（‰）		-2.48	-2.66	11.24	3.17
标准偏差（%）		0.43	0.33	0.49	0.23
相对标准偏差（%）		-17.36	-12.28	4.33	7.16

4.2 方法准确度测试数据

表 6 方法准确度测试数据

平行号		试样品			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-3.13	-2.03	11.99	2.90
	2	-1.87	-2.14	12.53	3.44
	3	-1.60	-1.89	12.60	3.63
	4	-2.13	-2.06	12.32	3.01
	5	-2.07	-1.94	12.13	2.91
	6	-2.24	-2.02	10.87	3.01
平均值（‰）		-2.17	-2.01	12.07	3.15
有证标准物质推荐值（‰）		-2.52	-2.22	10.72	3.28
相对误差（%）		-13.76	-9.31	12.62	-3.96

土 壤 和 沉 积 物 钍 同 位 素
测 定 方 法 验 证 报 告

项 目 名 称：土壤和沉积物中钍同位素测定的方法验证

委 托 方（甲方）：广东省生态环境监测中心

受 托 方（乙方）：桂林理工大学

1.实验室基本情况

广西隐伏金属矿产勘查重点实验室依托桂林理工大学，于 2007 年获批区级重点实验室。实验室以国家对有色及贵金属资源战略需求为目标，依托学科包括 1 个广西优势特色重点学科（地质资源与地质工程），4 个广西重点学科（矿产普查与勘探、地球探测与信息技术、地质工程和地球化学），1 个一级学科博士学位授权点，1 个“地质资源与地质工程”“博 士后科研流动站，2 个一级学科硕士学位授权点和 1 个工程硕士授权领域。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
余红霞	37 岁	女	实验师	地球化学	9 年

表 2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）
多接收电感耦合等离子体质谱仪	Neptune Plus	SN01204 N	系统稳定性<50ppm/h，丰度灵敏度<0.5ppm
Milli-Q 超纯水机	Advantage A10	/	电阻率 18.2 MΩ
蒸酸器	CleanAcids 3—500ml	/	功率 2000W，电源 230V 9Amp
电热板	DBF-1,400×300mm	/	功率 2KW，电源 220V 50Hz
离心机	MC-12plus	/	功率 45w，转速 500~12000rpm±5%
天平	BSA124S-CW	3137815764	Max=220g，Min=10mg，d=0.1mg，e=1mg

表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
NIST SRM981PB	Spex certiprep	/
GSB Tl	国家有色金属及电子材料分析测试中心	/
H_2O_2	Fisher Scientific、optimal	/

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
SiO_2 标准气体	大连大特气体有限公司，99.9%	/
浓 HCl	上海傲班科技有限公司、37% G4	/
浓 HNO_3	上海傲班科技有限公司、69% G4	/
浓 HF	上海傲班科技有限公司、49% G4	/
浓 HCl	上海傲班科技有限公司、37% G3	/
浓 HNO_3	上海傲班科技有限公司、69% G3	/
浓 HF	上海傲班科技有限公司、49% G3	/
浓 HCl	国药集团化学试剂有限公司、37%优级纯	二次纯化
浓 HNO_3	国药集团化学试剂有限公司、69%优级纯	二次纯化
浓 HF	国药集团化学试剂有限公司、49%优级纯	二次纯化

2.样品

土壤样品 1、土壤样品 2、沉积物样品 1 和沉积物样品 2。

3.分析步骤

化学前处理所有操作是在超洁净化学实验室完成的。

3.1 样品溶解

根据土壤和沉积物中铊的含量，称取 25-350 mg 粉末状样品于 PFA 材质的溶样杯中，加入适量浓 HF 和浓 HNO_3 混合，密封后，放置烘箱在 190 ℃下消解 2 天。消解结束待溶样杯冷却至室温，将样品转移至 Teflon 杯中，开盖在电热板上 120 ℃蒸干，加入 2 mL 6M HCl 溶解，然后开盖在电热板上 120 ℃蒸干，并重复一次。最后将样品溶解在 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-10%Br_2，密封溶样杯，电热板上 80 ℃反应 12 小时，待溶液冷却后进行色谱分离。

3.2 化学分离

色谱分离的步骤如下：

1) 取干净的 0.4mL AG1-X8 阴离子树脂（200-400 目）装填在内径为 0.6 cm 的树脂柱中。

2) 向树脂柱中缓慢加入 2 mL 1 M HNO_3 和 2 mL 超纯水交替洗树脂，重复三遍，再用 1 mL 0.1M HCl-6%SO_2 清洗两遍，再用 1 mL 超纯水清洗两遍。

3) 最后用 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-1%Br_2，再平衡 2—3 次后用于样品分离。

4) 将冷却后的样品溶液摇匀离心后，取上清液加载于树脂柱上，待溶液滴至完毕。

5) 缓慢加入 2 mL 2M HNO_3，重复淋洗 6 次。

6) 缓慢加入 2 mL 超纯水淋洗 1 次。

7) 收集 Tl：先加入 1 mL 0.1M HCl-6% SO_2，然后将树脂柱下端密封，并使树脂和溶液充分混合接触，静置反应 1 小时。打开密封，待溶液滴空后，再依次加入 0.5 mL，0.5 mL，1 mL0.1M HCl-6% SO_2 以确保完全收集 Tl。

8) 将收集到的 0.1M HCl—6% SO_2 溶液浓缩至 5-10μL，然后用 0.1% H_2SO4%-2% HNO_3 稀释至 0.5 mL，密封保存，准备进行质谱测试。

3.3 Tl 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.3.1 测试仪器参数和仪器稳定性

表 4 Tl 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
低真空（Fore Vacuum）	3.0e-004 mbar
高真空（High Vacuum）	2.60e-007 mbar
离子吸气压力（Ion Getter Press）	5.8e-008 mbar
高压（High voltage）	10000 V
冷却气体（Cool Gas）	16.00 L/min
运行功率（Running power）	900 W
载气（Aux Gas）	0.85 L/min
进样速率（Mix Gas）	1.00 L/min
进样液体中 Pb 浓度	30 ppb

样品的 Tl 同位素比值测试在多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）进行。Neptune Plus MC-ICP-MS 配有 9 个法拉第电磁接收杯，测试样品 Tl 同位素过程中仪器参数详见表 1。测试时每个样品均采集 30 个数据点，设置每个数据点的积分时间为 4.19 s。样品和标准溶液的介质均使用 0.1% H_2SO4%-2% HNO_3。

Tl 同位素测试的杯结构分别为：Low3 (^{202}Hg)，Low2 (^{203}Tl)，Low1 (^{204}Pb)，C (^{205}Tl)，High1 (^{206}Pb)，High2 (^{207}Pb)，High3 (^{208}Pb)。

在 MC-ICP-MS 测试样品 Tl 同位素过程中，间插测试国际 Tl 标准样品 GSB 溶液，以监控质谱仪测试过程的稳定性。对标准溶液 GSB Tl 的重复分析（n=26，去掉了一个异常点）的结果为：$\varepsilon^{205}Tl_{GSB\ Tl}$ = -0.01 ± 0.49（n = 26，2SD）。

3.3.2 质量歧视校正

在 Tl 同位素测试过程中，使用元素稀释法（Pb 做元素稀释剂，使用 ^{208}Pb/^{206}Pb 用于校正计算）来校正仪器的质量分馏定律，计算方法如下：

假设质量分馏遵循指数定律，则有：

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

这里的 R 为真实的同位素比值，r 为仪器测量的同位素比值，M 是相对原子质量，β_{Tl} 是质量分馏因子。则：

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

假设$\beta_{Tl} = \beta_{Pb}$，可得：

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

R_{Pb} 为 Pb 标准溶液 NIST 981 认证过的同位素比值将其代入（1）中可得到真实的 Tl 的同位素比值。

Tl 同位素组成使用样品的 ^{205}Tl/^{203}Tl 真实值相对于标准物质的万分偏差（‰）$\varepsilon^{205}Tl_{997}$ 来表示，即：

$$\varepsilon^{205}Tl_{997} = \left[\frac{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{sample}}{(^{205}Tl/^{203}Tl)_{997}} - 1\right] \times 10000\ ‰ \quad （4）$$

4.测试结果

相对于国际上普遍采用的基于阴离子交换树脂的双柱法，本方法将整个分离过程缩短为单柱，并且使用 1 M HCl-1 M HNO3 进行样品装填，大大简化了基体杂质的淋洗流程。所建立的方案能够完全将 Tl 元素与其他集体元素分离开，Tl 元素的回收率在 99%以上。1 ppb 的 GSB Tl 标准溶液对应 ^{205}Tl 信号～0.81V，15ppb 的 981 标准溶液对应的 ^{205}Pb 信号 8.94V。实验室分析了 2 个空白样品，两个样品的 ^{208}Pb 信号为 0.08V 和 0.05V，样品测试稀释倍数远大于 10 倍，按稀释倍数换算后空白样品中的 Tl 含量低于 10 pg。远远低于实际样品中的 Tl 含量的

1‰，对 Tl 同位素测试的最终结果没有影响。

本方法中共测了 4 个有证物质：土壤样品 1、土壤样品 2、沉积物样品 1 和沉积物样品 2，每个有证物质测量用 GSB 作为标准溶液，同时 GSB 作为质控样品，GSB 共测量了 27 次，Tl 的重复分析（n=26，去掉了一个异常点）的结果为：$\varepsilon^{205}Tl_{GSB\ Tl}$ = -0.01 ± 0.49（n = 26，2SD）。

4.1 方法精密度测试数据

表 5 方法精密度测试数据

平行号		试样			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-2.63	-2.19	10.37	2.69
	2	-2.76	-2.13	10.82	2.39
	3	-2.72	-2.21	10.02	2.58
	4	-2.49	-2.35	10.97	2.62
	5	-2.62	-2.58	10.54	2.82
	6	-2.35	-2.30	10.41	2.45
平均值（‰）		-2.60	-2.29	10.52	2.59
标准偏差（%)		-2.52	-2.22	10.72	3.28
相对标准偏差（%)		2.98	3.30	-1.85	-20.99

4.2 方法准确度测试数据

表 6 方法准确度测试数据

平行号		试样			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-2.73	-2.49	11.06	2.81
	2	-3.03	-2.44	11.16	2.41
	3	-2.94	-2.82	11.11	2.44
	4	-2.41	-2.59	11.27	2.65
	5	-2.80	-2.43	10.81	3.02
	6	-2.70	-2.41	10.96	2.59
平均值（‰）		-2.77	-2.53	11.06	2.65

平行号	试样			
	土壤样品 1	**土壤样品 2**	**沉积物样品 1**	**沉积物样品 2**
有证标准物质推荐值（‰）	0.20	0.14	0.15	0.21
相对误差（%）	-7.13	-5.63	1.33	7.96

土 壤 和 沉 积 物 钕 同 位 素
测 定 方 法 验 证 报 告

项 目 名 称：土壤和沉积物中钕同位素测定的方法验证

委 托 方（甲方）：广东省生态环境监测中心

受 托 方（乙方）：国家地质实验测试中心

1. 实验室基本情况

本次验证实验于国家地质实验测试中心 Re-Os 同位素地球化学实验室完成。该实验室隶属于中国地质调查局 Re-Os 同位素地球化学重点实验室，主要承担前沿性、基础性、战略性地质调查，承担自然资源实验测试分析新技术新方法研究，仪器设备研发和科技成果转化应用，自然资源样品同位素测试分析。实验室配备有多接受电感耦合等离子质谱、电感耦合等离子质谱、热表面电离质谱等大型仪器以及独立的超结净化学处理实验室，可以满足本次验证实验的各项要求。

表 1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
李超	男	40	研究员	地球化学	15 年

表 2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
MC-ICP-MS	Neptune Plus	SN01231N	208Pb: 0.1V/ppb	X+Jet 锥
电热板	EH20A-plus	80515E3044	40-220℃	/

表 3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
硝酸	Fisher Scientific 公司、optimal 级别	亚沸蒸馏纯化 2 次
盐酸	Fisher Scientific 公司、optimal 级别	亚沸蒸馏纯化 2 次
氢氟酸	Fisher Scientific 公司、optimal 级别	亚沸蒸馏纯化 2 次
饱和溴水	天津大茂，AR 级	/

2.样品

土壤样品 1、土壤样品 2、沉积物样品 1 和沉积物样品 2。

3.分析步骤

本次验证实验的所有化学前处理步骤都在超洁净实验室内完成。

3.1 样品溶解

根据土壤和沉积物中铊的含量，称取 25-350 mg 粉末状样品于 PFA 材质的溶样杯中，加入适量浓 HF 和浓 HNO_3 混合，密封后，放置烘箱在 190 ℃下消解 2 天。消解结束待溶样杯冷却至室温，将样品转移至 Teflon 杯中，开盖在电热板上 120 ℃蒸干，加入 2 mL 6M HCl 溶解，然后开盖在电热板上 120 ℃蒸干，并重复一次。最后将样品溶解在 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-10%Br_2，密封溶样杯，电热板上 80 ℃反应 12 小时，待溶液冷却后进行色谱分离。

3.2 化学分离

色谱分离的步骤如下：

1) 取干净的 0.4mL AG1-X8 阴离子树脂（200-400 目）装填在内径为 0.6 cm 的树脂柱中。
2) 向树脂柱中缓慢加入 2 mL 1 M HNO_3 和 2 mL 超纯水交替洗树脂，重复三遍，再用 1 mL 0.1M HCl-6%SO_2 清洗两遍，再用 1 mL 超纯水清洗两遍。
3) 最后用 2 mL 1M HCl-1M HNO3%-1%Br_2，再平衡 2—3 次后用于样品分离。
4) 将冷却后的样品溶液摇匀离心后，取上清液加载于树脂柱上，待溶液滴至完毕。
5) 缓慢加入 2 mL 2M HNO_3，重复淋洗 6 次。
6) 缓慢加入 2 mL 超纯水淋洗 1 次。
7) 收集 Tl：先加入 1 mL 0.1M HCl-6% SO_2，然后将树脂柱下端密封，并使树脂和溶液充分混合接触，静置反应 1 小时。打开密封，待溶液滴空后，再依次加入 0.5 mL，0.5 mL，1 mL0.1M HCl-6% SO_2 以确保完全收集 Tl。
8) 将收集到的 0.1M HCl—6% SO_2 溶液浓缩至 5-10μL，然后用 0.1% H_2SO4%-2% HNO_3 稀释至 0.5 mL，密封保存，准备进行质谱测试。

3.3 Tl 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.3.1 测试仪器参数和仪器稳定性

Tl 同位素的测定在 Thermo-Fisher Scientific Neptune Plus MC-ICP-MS 上进行。测试样品 Tl 同位素过程中仪器参数详见下表。进样使用 Aridus Ⅲ 膜去溶雾化

系统。测试时每个样品均采集 60 个数据点，设置每个数据点的积分时间为 4.19s。为了减少 Tl 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% HNO3%-0.1% H_2SO_4 的混合溶液。Tl 同位素测试的杯结构分别为：Low3 (^{202}Hg)，Low2 (^{203}Tl)，Low1 (^{204}Pb)，C (^{205}Tl)，High1 (^{206}Pb)，High2 (^{207}Pb)，High3 (^{208}Pb)。100 ppb 的 GSB Tl 标准溶液对应 ^{205}Tl 信号～3.2V。NIST 981 Pb 标准溶液按照[Pb]/[Tl] = 10/1 加入。

表 4. Tl 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
射频功率（RF power）	1188 W
载气流速（Aux Gas）	0.79 L min-1
进样流速（Sample Gas）	0.747 L min-1
冷却气流速（Cool Gas）	15.75 L min-1
Interface cones	Jet cone + X cone
积分时间	4.19 s

在 MC-ICP-MS 测试样品 Tl 同位素过程中，间插测试 GSB Tl 标准溶液，以监控质谱仪测试过程的稳定性。采用 SSB 法对 GSB Tl 标准溶液的重复测定，本次实验对标样的测试结果以$\varepsilon^{205}Tl_{997}$表示。

3.3.2 质量歧视校正

在 Tl 同位素测试过程中，使用元素稀释法（Pb 做元素稀释剂，使用 208Pb/206Pb 用于校正计算）来校正仪器的质量分馏定律，计算方法如下：

假设质量分馏遵循指数定律，则有：

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

这里的 R 为真实的同位素比值，r 为仪器测量的同位素比值，M 是相对原子质量，βTl 是质量分馏因子。则：

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

假设βTl = βPb，可得：

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

RPb 为 Pb 标准溶液 NIST 981 认证过的同位素比值将其代入（1）中可得到真实的 Tl 的同位素比值。

Tl 同位素组成使用样品的 $^{205}Tl/^{203}Tl$ 真实值相对于标准物质的万分偏差 $\varepsilon^{205}Tl_{997}$ 来表示。

4.测试结果

针对土壤样品 1、土壤样品 2 、沉积物样品 1 和沉积物样品 2 的 Tl 同位素进行了 6 次重复样分析，样品整体回收率大于 95%，流程空白小于 0.002 ng. 样品测试方法采用标准溶液－样品－标准溶液（SSB）测试法，测试结果如表 5、6。

4.1 方法精密度测试数据

表 5 方法精密度测试数据

平行号		试样			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-2.38	-2.70	10.31	2.95
	2	-2.29	-2.22	10.41	2.83
	3	-2.38	-2.35	10.73	3.15
	4	-2.70	-2.43	10.51	2.84
	5	-2.50	-2.49	10.56	3.17
	6	-2.58	-2.32	10.48	3.05
平均值（‰）		-2.47	-2.42	10.50	3.00
标准偏差（%)		0.14	0.15	0.13	0.14
相对标准偏差（%)		-5.59	-6.28	1.24	4.53

4.2 方法准确度测试数据

表 5 方法准确度测试数据

平行号		试样			
		土壤样品 1	土壤样品 2	沉积物样品 1	沉积物样品 2
$\varepsilon^{205}Tl_{997\ Tl}$	1	-2.38	-2.70	10.31	2.95
	2	-2.29	-2.22	10.41	2.83
	3	-2.38	-2.35	10.73	3.15
	4	-2.70	-2.43	10.51	2.84
	5	-2.50	-2.49	10.56	3.17

平行号		试样			
		土壤样品 1	**土壤样品 2**	**沉积物样品 1**	**沉积物样品 2**
	6	-2.58	-2.32	10.48	3.05
平均值（‰）		-2.47	-2.42	10.50	3.00
标准偏差（%)		0.14	0.15	0.13	0.14
相对标准偏差（%)		-5.59	-6.28	1.24	4.53