

团 体 标 准

T/GDSES XX—2026

土壤和沉积物 铜稳定同位素比值的测定 多接收电感耦合等离子体质谱法

Determination of copper isotopic ratio in soil and sediment—Multiple-collectors
inductively coupled plasma mass spectrometry

2026-XX-XX 发布

2026-XX-XX 实施

广东省环境科学学会 发 布

目 次

前 言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 2

5 干扰和消除 2

6 试剂和材料 2

7 仪器与设备 3

8 样品 3

9 分析步骤 4

10 结果计算与表示 5

11 精密度和正确度 5

12 质量保证和控制 6

13 废物处置 6

附 录 A 7

参 考 文 献 8

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：

本文件为首次制定。

土壤和沉积物 铜稳定同位素比值的测定

多接收电感耦合等离子体质谱法

警告：实验中使用的硝酸具有强氧化性和腐蚀性，盐酸、氢氟酸等具有强挥发性，整个实验需在通风橱中进行操作，做好个人防护。

1 范围

本文件规定了土壤和沉积物中铜稳定同位素比值的MC-ICP-MS测定法。

本文件适用于土壤和沉积物中铜稳定同位素比值的测定。

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 494 水质采样技术指导

GB/T 37750 稳定同位素应用术语及产品命名规则

GB/T 37847 同位素组成质谱分析方法通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

稳定同位素 stable isotope

某元素中不发生或极不易发生放射性衰变的同位素，即半衰期大于 10^{15} 年的元素的同位素，如 ^{65}Cu 、 ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 等。

3.2

同位素比值 isotopic ratio

两种同位素的摩尔数数量比，或原子个数、离子个数的数量比。

3.3

同位素组成 isotopic composition

样品的同位素比值对标准样品的比值的相对差值，一般用 δ 值表示。

4 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铜。采用水溶液进样，利用高温等离子体将样品电离，再通过磁场按质荷比将不同同位素分离，并用多个接收器进行高精度、同时性的测量不同铜的同位素离子流强度。采用 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 作为内标校正，计算同位素比值 ($^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$)。

5 干扰和消除

5.1 质谱干扰和消除，干扰包括同量异位素、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、仪器参数调节等方法来降低或消除干扰。

5.2 非质谱干扰和消除，干扰包括基体效应、质量歧视效应等，可以通过基体匹配、内标法和优化仪器条件等措施来降低或消除干扰。

6 试剂和材料

6.1 实验用水，电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega$ (25 $^{\circ}\text{C}$)。

6.2 氢氟酸 (HF)，浓度 $\geq 40\%$ (质量分数)。

6.3 氢氟酸 (HF)，氢氟酸 (6.2) 经亚沸蒸馏处理。

6.4 硝酸 (HNO_3)，浓度 65%~68% (质量分数)。

6.5 硝酸 (HNO_3)，硝酸 (6.4) 经亚沸蒸馏处理，通过滴定确定酸的浓度。

6.6 硝酸溶液， $c=0.5 \text{ mol/L}$ ，准确量取一定体积的硝酸 (6.5)，加入实验用水 (6.1) 稀释，转移至试剂瓶 (6.21) 中定容，混匀。现用现配。

6.7 硝酸溶液 (体积分数，2%)，准确量取 10 mL 的硝酸 (6.5)，加入实验用水 (6.1) 稀释，转移至试剂瓶 (6.21) 中定容，混匀。现用现配。

6.8 盐酸 (HCl)，浓度 36%~38% (质量分数)。

6.9 盐酸 (HCl)，盐酸 (6.8) 经亚沸蒸馏处理，通过滴定确定酸的浓度。

6.10 盐酸溶液， $c=6 \text{ mol/L}$ ，准确量取一定体积的盐酸 (6.9)，加入实验用水 (6.1) 稀释，转移至试剂瓶 (6.21) 中定容，混匀。现用现配。

6.11 过氧化氢 (H_2O_2)，浓度 30%。

6.12 盐酸-过氧化氢溶液。配好的混合溶液中盐酸浓度为 8 mol/L，过氧化氢体积分数为 0.03%。准确量取一定体积的盐酸（6.9）和过氧化氢（6.11），加入实验用水（6.1）溶解，转移至试剂瓶（6.21）中定容，混匀。现用现配。

6.13 铜同位素比值标准贮备溶液，可利用 NIST SRM 976 Cu 溶解后制备或选用已知铜同位素比值的标准溶液替代。

6.14 铜同位素比值标准使用溶液，准确量取一定体积的铜同位素比值标准贮备溶液（6.13），加入硝酸溶液（6.7）溶解，转移至试剂瓶（6.21）定容，混匀。冷藏密封保存，保存期为 12 月。

6.15 锌同位素比值标准贮备溶液，选用已知锌同位素比值的标准溶液。

6.16 锌同位素比值标准使用溶液，准确量取一定体积的锌同位素比值标准贮备溶液（6.15），加入硝酸溶液（6.7）溶解，转移至试剂瓶（6.21）定容，混匀。冷藏密封保存，保存期为 12 月。

6.17 阴离子交换树脂（大孔型强碱性阴离子交换树脂，官能团为季铵基（ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ），离子形态为 Cl^- 型），100 目~200 目。取阴离子交换树脂放入试剂瓶，加入实验用水（6.1），静置后弃上清液，备用。

6.18 树脂柱，聚丙烯材质，高 10 cm、内径 0.6 cm。

6.19 氩气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6.20 15 mL、22 mL、30 mL 溶样杯，聚四氟乙烯材质。

6.21 试剂瓶，聚乙烯和聚四氟乙烯材质。

6.22 消解罐，聚四氟乙烯材质。

7 仪器与设备

7.1 多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS），仪器能对 5 u~300 u 质量范围进行扫描；丰度灵敏度（ ^{237}U ）： $<3\times 10^{-6}$ （不带强峰拖尾过滤器）， $<5\times 10^{-7}$ （带强峰拖尾过滤器）；配有 9 个或以上个数的法拉第杯接收器。

7.2 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。

7.3 玛瑙研钵，内径 100 mm，含玛瑙研杵。

7.4 尼龙筛，200 目。

7.5 天平，精度为 0.01 mg。

7.6 微波消解仪，温度 $\geq 200\text{ }^\circ\text{C}$ ，精度为 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

7.7 电热板，温度 $\geq 200\text{ }^\circ\text{C}$ ，精度为 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

7.8 离心机，转速 $\geq 4000\text{ r/min}$ 。

8 样品

8.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 166 进行土壤样品采集和保存。按照 GB 17378.3、HJ 494 进行沉积物样品采集和保存。

8.2 样品的制备

剔除样品中树枝、石子等异物，将采集后的样品在实验室中风干、破碎、玛瑙研钵（7.3），过尼龙筛（7.4），备用。

8.3 试样的制备

准确称取一定质量的待测样品于消解罐（6.22）中，依次加入3 mL氢氟酸（6.3）和3 mL硝酸（6.5），密封后放置在微波消解仪（7.6）上，在195℃下消解反应1 h。消解结束后，将消解液倒入溶样杯（6.20），转移到电热板（7.7）上，开盖，120℃完全蒸干。随后加入1 mL盐酸-过氧化氢溶液（6.12）溶解，密封溶样杯（6.20），放在电热板（7.7）上，120℃加热12 h，冷却后，开盖，蒸干。再加入0.5 mL盐酸-过氧化氢溶液（6.12）溶解，开盖，放在电热板（7.7）上，120℃蒸干，本步骤再重复2次。最后向蒸干后的溶样杯（6.20）加入1 mL~2 mL 盐酸-过氧化氢溶液（6.12）溶解，静置0.5 h，4000 r/min离心5 min，收集上清液，备用。

注：根据样品中铜含量，来调整称样量，质量一般为25 mg~350 mg。

8.4 空白样品的制备

按照8.3步骤制备空白样品。空白样比例不低于样品量10%。

9 分析步骤

9.1 分离纯化

9.1.1 实验用水（6.1）冲洗树脂柱（6.18）后，填入1.8 mL的阴离子交换树脂（6.17）。依次用15 mL盐酸溶液（6.10）和15 mL实验用水（6.1）分别清洗树脂柱（6.18），再用10 mL硝酸溶液（6.6）和10 mL实验用水（6.1）分别清洗树脂柱（6.18）。

9.1.2 缓慢加入2 mL盐酸-过氧化氢溶液（6.12）平衡树脂。取试样（8.3）加载于树脂柱，用6 mL盐酸-过氧化氢溶液（6.12）淋洗杂质。缓慢加入14 mL盐酸-过氧化氢溶液（6.12）洗脱并接收，用溶样杯（6.20）收集洗脱液。

9.1.3 将装有洗脱液的溶样杯开盖放在于电热板（7.7）上，120℃加热完全蒸干。随后加入0.5 mL硝酸溶液（6.5）溶解，继续在120℃的电热板（7.7）上开盖蒸干，再重复本步骤1次。最后加入2 mL~3 mL硝酸溶液（6.7），待测。

9.1.4 以上步骤在百级通风橱里面完成，实验室洁净度不低于千级。

9.2 测量

9.2.1 分别向待测溶液（9.1.3）和铜同位素比值标准使用溶液（6.14）中加入锌同位素比值标准使用溶液（6.16），并稀释使两种溶液中Cu和Zn的浓度均为200 ng/mL，即浓度比例为 $C_{Cu}/C_{Zn}=1:1$ ，形成铜同位素比值标准溶液和待测溶液

9.2.2 仪器灵敏度调整。仪器点火并稳定30 min后，以200 ng/mL的锌、铜同位素比值溶液（9.2.1）进样，调节透镜参数，使 ^{66}Zn 信号强度达最大值。

9.2.3 峰中心调整。调节 ^{66}Zn 信号强度达2 V以上。以中心杯扫描64.5 u~65.5 u，通过调节加速电压或电子学参数，使峰中心位于65.00 u。

9.2.4 接收器排列。调整接收器至合适位置，使 ^{62}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{64}Zn 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{67}Zn 、 ^{68}Zn 分别进入不同的接收器（参考附录 A）。

9.2.5 测量空白溶液后，多次测定铜同位素比值标准溶液（9.2.1），以评估仪器的稳定性和准确性，随后继续测量待测溶液（9.2.1）。

9.2.6 测量结束后采用硝酸溶液（6.7）清洗，保证仪器本底计数不影响测量结果。

10 结果计算与表示

10.1 质量分馏因子的计算

质量分馏因子用 β 表示，质量分馏因子的计算见式（1）：

$$\beta_{\text{Cu}} = \beta_{\text{Zn}} = \ln[R_{\text{Zn}}/r_{\text{Zn}}] / \ln[{}^{66}\text{M}/{}^{64}\text{M}] \quad (1)$$

式中：

R_{Zn} ——已知锌同位素比值标准溶液中的同位素比值（6.16），无量纲；

r_{Zn} ——仪器测量的锌同位素比值，无量纲；

${}^{66}\text{M}/{}^{64}\text{M}$ ——锌-66 与锌-64 的相对原子质量比值，无量纲。

10.2 铜同位素比值（R 值）计算

铜同位素比值（R 值）用 R_{Cu} 表示，同位素比值的计算见式（2）：

$$R_{\text{Cu}} = r_{\text{Cu}} [{}^{65}\text{M}/{}^{63}\text{M}]^{\beta_{\text{Cu}}} \quad (2)$$

式中：

R_{Cu} ——校正后的铜同位素比值，无量纲；

r_{Cu} ——仪器测量的铜同位素比值，无量纲；

${}^{65}\text{M}/{}^{63}\text{M}$ ——铜-65 与铜-63 的相对原子质量比值，无量纲；

β_{Cu} ——质量分馏因子，无量纲。

10.3 铜同位素组成（ δ 值）计算

铜同位素组成（ δ 值）用 $\delta^{65}\text{Cu}$ 表示，计算见式（3）：

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{(R_{\text{Cu}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Cu}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (3)$$

式中：

$\delta^{65}\text{Cu}$ ——样品的同位素比值相对于参比标准物质同位素比值的千分差，单位为‰；

$(R_{\text{Cu}})_{\text{样品}}$ ——样品的同位素比值，无量纲；

$(R_{\text{Cu}})_{\text{标准物质}}$ ——标准物质的同位素比值，无量纲。

10.4 铜同位素组成表示方式

样品中铜同位素组成结果用 $\delta^{65}\text{Cu} \pm 2\text{SD}$ （两倍标准差）表示，保留到小数点后两位。

11 精密度和正确度

6家实验室对6种铜浓度含量不同的样品分别进行了6次重复测定。精密度和正确度试验结果见表1。

表 1 精密度和正确度试验结果

项目	实验室间相对 标准偏差 %	重复性限 (r) ‰	再现性限 (R) ‰	实验室间平均 相对误差 %	相对误差的标准 偏差 %
$\delta^{65}\text{Cu}$	5.57~14.53	0.091~0.142	0.105~0.172	4.67~11.54	2.15~9.09

12 质量保证和控制

12.1 样品分离纯化回收率

样品中铜的量经 9.1 分离纯化后的回收率应在 80%~120%。

12.2 空白样品

空白样品中的铜绝对含量必须低于该批次最低浓度进行化学分离的铜含量的 1%。

12.3 平行样品

每批样品测定时应不少于样品总数 10%的平行样品。

12.4 基体匹配

为了减少铜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（6.7）。

12.5 仪器稳定性

在相同仪器参数与进样条件下，对锌标准溶液（9.2.1）进行连续独立进样测试（ $n \geq 10$ ）。计算所得 $\delta^{65}\text{Cu}$ 测定值序列的外部重现性，以两倍标准偏差（2SD）表示。若 $2\text{SD} \leq 0.1\text{‰}$ ，则判定仪器短期稳定性符合高精度分析要求

12.6 仪器准确性

测试有证标准物质溶液的 $\delta^{66}\text{Cu}$ ，与认证值数据比对，若测定值落在认证不确定度范围内，则判定该批次数据准确度受控。

13 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)

MC-ICP-MS 的参考工作条件

MC-ICP-MS工作条件参数设置参考表A.1、表A.2。

表 A.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
积分时间 S	5
进样速度 μL/min	100
每组测量次数 次	50
测量组数 组	1

表 A.2 仪器接收器杯结构排列

接收器序号	接收质量数
Low5	⁶² Ni
Low4	⁶³ Cu
Low2	⁶⁴ Zn
C（中心杯）	⁶⁵ Cu
High2	⁶⁶ Zn
High4	⁶⁷ Zn
High6	⁶⁸ Zn

参 考 文 献

- [1] GB/T 1.1—2020 标准化工作导则 第一部分：标准化文件的结构和起草规则
 - [2] HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制订技术导则
 - [3] ISO 5725—1:2023 Accuracy(trueness and precision) of measurement methods and results—
Part 1: General principles and definitions
 - [4] Bureau International des Poids et Mesures.(2019) The International System of U-nits (SI)
(9th ed.)
 - [5] X.K.Zhu, R.K.O’Nions, Y.Guo, N.S.Belshaw, D.Rickard. Determination of natural Cu-isotope
variation by plasma-source mass spectrometry:implications for use as geochemic-al tracers. Chemical
Geology, 2000,163:139–149
 - [6] Moritz Bigalke, Stefan Weyer, Jozef Kobza, Wolfgang Wilcke. Stable Cu and Zn isotope
ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. Geochimica et Cosmo-
chimica Acta, 2010,74:6801-6813
-