

广东省环境科学学会团体标准

《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》

编制说明

标准编制工作组

2026 年

目 录

一、项目背景	1
二、标准制修订的必要性	6
三、国内外相关分析方法研究	8
四、标准制修订的基本原则和技术路线	29
五、方法研究报告	31
六、方法验证	39
参考文献	44
附件一 总结性报告	46
附件二 修改说明	48
附件三 验证报告	50

一、项目背景

1.1 任务来源

铜是农用地土壤污染风险管控的基本监测项目。实际监测中，部分点位铜含量超过风险筛选值，亟需开展污染来源解析工作。铜稳定同位素比值是污染溯源的有效技术手段，但目前国内外尚无针对土壤和沉积物中铜稳定同位素比值测定的国家或行业标准。为规范分析技术与数据解释流程，有效支撑农用地污染来源解析，并兼顾沉积物等关联介质的溯源需求，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，由具有多年同位素地球化学分析经验的技术研发人员与土壤环境质量监测技术人员共同承担本标准的研究与起草工作，负责制定《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》。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

标准编制工作组依据标准制修订工作管理的相关规定，系统检索并收集了国内外相关标准及文献资料，文献类型较为丰富，包括国外英文 SCI 期刊文献、国内中文核心期刊文献。外文文献主要发表于《Earth and Planetary Science Letters》《Chemical Geology》《Journal of Analytical Atomic Spectrometry》等地学与分析测试领域权威期刊，内容聚焦 MC-ICP-MS 高

精度测定、质量歧视校正、化学分离流程优化及微区原位分析等核心技术；中文文献则侧重同位素示踪在环境科学中的应用与技术进展综述。

1.2.3 确定标准制订技术路线，制订原则

2024 年 4 月至 8 月，工作组明确了本标准的适用范围、基本原则及技术路线。本标准旨在建立采用多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）测定土壤和沉积物中铜同位素比值的方法。

主要技术内容与路线如图 1 所示，方法验证包括：

（1）建立土壤和沉积物中样品准备，包括方法筛选及消解操作条件的优化；

（2）建立 Cu 元素的分离与纯化方法，包括方法筛选及分离、纯化操作条件的优化；

（3）建立 Cu 同位素的 MC-ICP-MS 仪器检测方法，包括仪器参数优化、数据处理及质量控制体系的建立；

（4）确定方法的精密度与正确度，采用不同类型土壤和沉积物样品进行验证；

（5）选取 6 家同位素分析实验室开展方法验证。

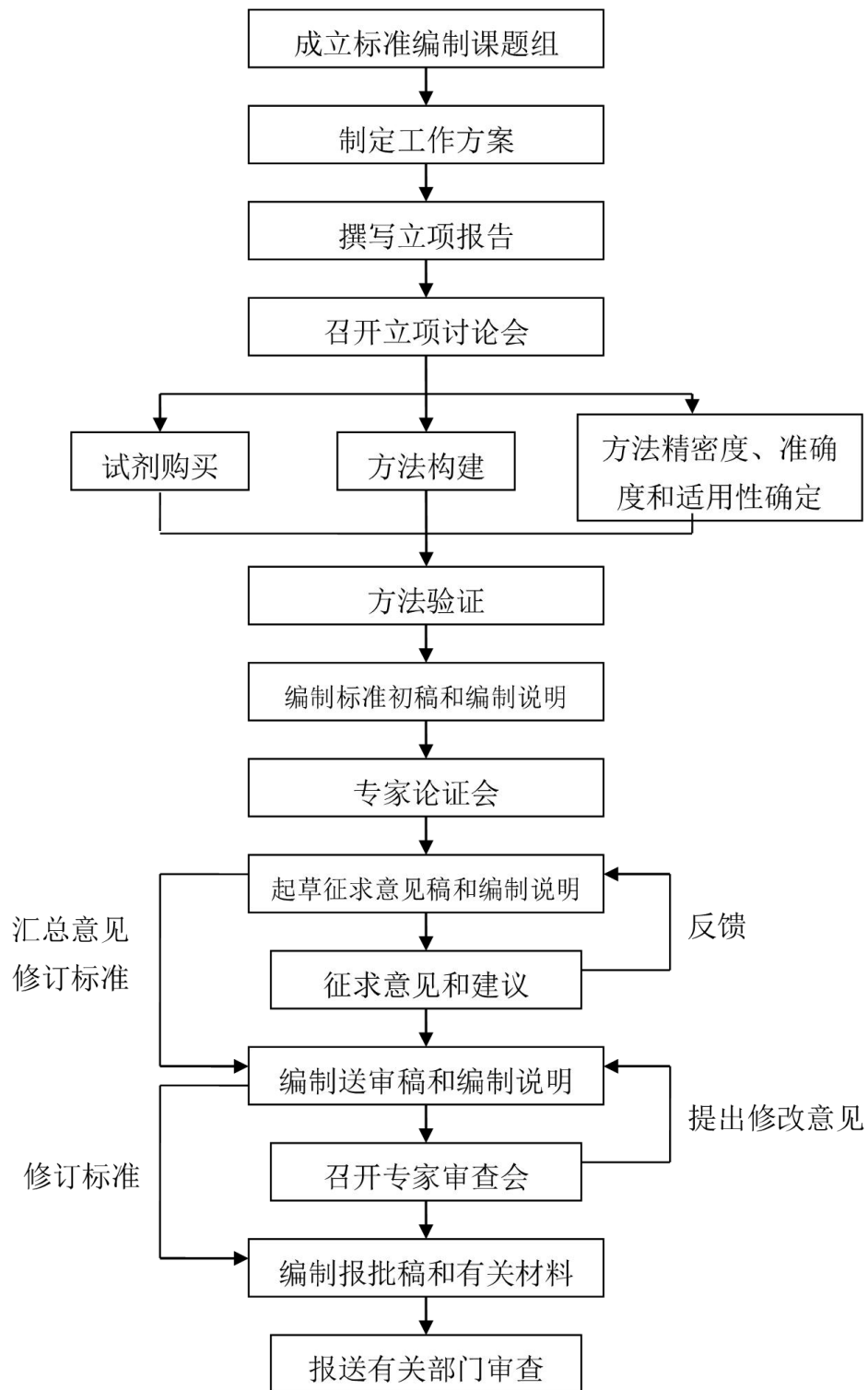


图 1 技术路线图

1.2.4 实验室内部方法开发

2024 年 8 月至 2025 年 4 月，开展了实验室内部方法开发工作。采用含 Cu 的混合标准溶液及实际标准物质，验证了前处理与分离流程的回收率，以及 Cu 同位素组成测试结果的正确度与精密度。

在 Cu 同位素的 MC-ICP-MS 测量方法方面，建立了样品标准间插和内标结合法(C-SSBIN)的仪器质量分馏校正方法。通过在 Cu 标准溶液中加入 NIST SRM 683 Zn 标准溶液，多次测定 Cu 同位素，获得了高精度的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值，并验证了 MC-ICP-MS 测定 Cu 同位素的长期外部重现性及仪器稳定性。

以国内外土壤和沉积物地球化学标准物质为实验对象，选取沉积物样品进行多次测定，以检验测试结果的准确度。由于 Cu 在这类样品中的同位素分馏较为显著，非常适合作为验证标准物质。通过多次测定这些标准物质中的 Cu 同位素比值，评价了所建立的 Cu 同位素分析方法的稳定性与可靠性。

1.2.5 编写标准文本和编制说明初稿

2025 年 3 月至 2026 年 3 月，标准编制工作小组系统梳理了前期研究成果，编写标准草案及编制说明。

1.2.6 开展方法验证工作

2025 年 6 月至 2026 年 3 月，标准编制工作组确定了中国地质调查局天津地质调查中心(华北地质科技创新中心)、中国科学院地球化学研究所、中国地质科学院矿产资源研究所、中国地质大学(武汉)、天津大学和长安

大学共 6 家外部实验室参与方法验证。2025 年 12 月收回全部验证报告，在此基础上对验证数据进行了汇总、分析及整理，并编写完成了验证汇总报告。

1.2.7 立项评审

2025 年 11 月，标准编制工作组编写了《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（讨论稿）》的标准文本及编制说明，并于 2025 年 11 月 25 日参加了学会组织的立项评审会。会上，5 名专家对标准文本（讨论稿）及编制说明进行了立项评审论证，一致同意通过立项评审。

1.2.8 数据验证

2025 年 11 月至 2026 年 3 月，标准编制工作组统筹推进数据核查与文本转化工作，针对验证样品多实验室验证数据，工作组逐项完成了数据清洗、离群值筛查、精密度与正确度评估、及测量不确定度评定等深度核查与统计分析。工作组依据标准规范，将验证结论逐条更新至《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》的标准文本及编制说明中。

1.2.9 技术评审

标准编制工作组根据专家意见编写《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》的标准文本及编制说明，并于 2026 年 4 月 20 日参加学会组织的专家技术评审会，会上 5 名专家对标准文本及编制说明进行了现场评审，并提出修改意见。

二、标准制修订的必要性

2.1 目标污染物的环境危害

人体长期食用受铜污染的农作物（如水稻、叶菜类），或长期饮用因土壤淋溶导致铜浓度超过 1 mg/L（我国《生活饮用水卫生标准》限值）的地下水，将对人体健康造成潜在危害。

当前环境中的铜污染主要源自采矿、冶炼、电子制造等行业排放的含铜废水、废渣，含铜气溶胶通过大气干湿沉降进入土壤环境，在此过程中产生的铜同位素分馏效应（ $\delta^{65}\text{Cu}$ 变化）可作为铜污染源识别的特征指标，使铜同位素技术成为追踪污染来源和迁移路径的有力工具。

2016 年 12 月，广东省发布《广东省土壤污染防治行动计划实施方案》（粤府〔2016〕145 号），明确要求加强土壤污染溯源技术研发。随着高精度多接收电感耦合等离子体质谱（MC-ICP-MS）技术的推广应用，铜同位素示踪技术已在重金属污染研究中展现出独特优势。面对日益严峻的铜污染形势，建立精准的污染溯源体系至关重要。因此，制定土壤和沉积物中铜同位素测定方法标准，为土壤铜污染防治提供科学依据和技术支撑。

2.2 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

目前，全球铜同位素分析技术虽已取得显著进展，但在土壤及沉积物测定领域仍缺乏统一的标准方法体系。国际标准化组织（ISO）和美国环保署（EPA）尚未制定铜同位素测定的权威标准，我国现行《土壤环境质量标准》也未纳入铜同位素指标。当前各实验室分析方法存在明显差异：欧美主要采用高分辨率 MC-ICP-MS 技术，而国内虽已建立 $\delta^{65}\text{Cu}$ 测定方法，但

在样品前处理、仪器参数设置、质量控制体系和数据报告格式等方面尚未形成统一规范。这种标准化缺失的状况严重制约了铜同位素技术在环境溯源、地球化学研究及污染责任认定中的推广应用。因此，亟需建立一套规范、统一、可比的铜同位素测定标准方法。

2.3 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

铜同位素组成的测量可以使用各种技术来实现，包括热电离质谱仪（TIMS）、多收集器电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）和激光微区-多接收等离子体质谱（LA-MC-ICP-MS）。热电离质谱仪（TIMS）很难测定 Cu 同位素，一方面是因为 Cu 具有较高的第一电离能（7.7eV）；另一方面是由于 Cu 只有 2 种稳定同位素，所以不能够使用双尖峰技术来校正 TIMS 的偏差；直至 20 世纪 90 年代末，多收集器电感耦合等离子体质谱（MC-ICP-MS）的发展，使得测量各种物质中的铜（Cu）等元素的非传统稳定同位素比值得以实现（Moynier F et al.,2017）。

MC-ICP-MS 包含了电感耦合等离子体源的优点，与同时检测相结合，它的开发与应用提高了同位素测量的精度，适合难电离元素的测定；MC-ICP-MS 具有所需的样品量少、测试速度快以及分析灵敏度高的特点，可同时测量和接收不同多同位素离子信号，能够获得宽、平的质谱峰形，并能够对质量进行分馏校正（郝春莉，2016）。然而 MC-ICP-MS 却存在较大的质量偏差，需要对其进行适当的校正，以获得准确的同位素比值，Cu 同位素比值的测量，可以采用各种质量偏差校正模型，如标样-样品-标样模型（SSB）、SSB 与内标法相结合和回归质量偏差校正模型。只要分析物和样品基质在标样和样品进行匹配，SSB 方法能够校正仪器质量偏差，然而它

并没有考虑到标样之间大规模偏差的短期波动。而使用 SSB 与内部质量偏差校正结合模型，是运用其中一个标准物与已知的分析物比率来校准内部标准物的比率；用内标的校准比来校准样品中分析物 Cu 的比值，这种模型修正了内标之间质量偏差的短期波动 (HOU Q-Q et al., 2015)，这种通过元素掺杂进行校正仪器质量偏差的方法，由最初的 Zn 掺杂 (MARÉCHAL C et al., 1999)，发展到 Ni 掺杂 (LARNER F et al., 2011) 和 Ga (HOU Q-Q et al., 2015) 掺杂。激光微区-多接收等离子体质谱 (LA-MC-ICP-MS) 在测定低含量铜样品中的铜同位素比值方面的应用有限。

这些方法的精度不同：TIMS 的精度为 0.1‰~2‰，MC-ICP-MS 的精度为 0.04‰，LA-MC-ICP-MS 的精度为 0.08‰~0.14‰ (LAZAROV M et al., 2015)。在这些方法中，MC-ICP-MS 是测量铜同位素比值最有效和最有效的技术，目前被广泛地使用。

三、国内外相关分析方法研究

3.1 铜同位素在土壤污染研究中的应用进展

人类的生产开发活动向土壤、水体和大气中排放了大量重金属，引发环境污染问题。重金属具有毒性和不可降解性，且随食物链传递和累积，威胁人体健康。当前我国土壤重金属污染严重，亟需有效管控和治理修复。要解决上述问题，研究和掌握重金属在环境介质中的输入、迁移、转化和归趋等环境行为是关键前提。

由于自然环境的复杂性，重金属环境行为的研究受诸多因素的干扰和局限，稳定同位素技术提供了一个有效的工具。自稳定同位素地球化

学研究开启以来，以质量较轻的大量元素（碳、氢、氧、氮等）为代表的传统稳定同位素研究持续了数十年。直至 20 世纪末多接收器等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）面世应用，质量较大、检测难度高的非传统稳定同位素得到了跨越式发展（Walder and Freedman, 1992）。尤其是铅（Pb）、锌（Zn）、铜（Cu）、镉（Cd）、银（Ag）等重金属稳定同位素体系的开发，为重金属地球化学和环境行为研究开拓了新方向（Marechal et al., 1999; Duan et al., 2025）。

不同环境样品的重金属稳定同位素组成及变化指示着重金属生物地球化学过程（如来源、过程及归趋）。根据不同输入端独特的同位素组成，重金属稳定同位素技术能追踪环境中重金属污染物的排放来源；通过不同过程引发的同位素分馏，还可示踪重金属可能发生的生物地球化学过程（如吸附、转化、吸收等）。相比其他技术，稳定同位素示踪技术在实现污染物溯源的同时还能量化不同来源贡献，且由于同位素组成不受浓度稀释或富集的影响，对环境过程的示踪摆脱了浓度依赖性的局限（Wiederhold, 2015）。除利用样品本身同位素组成特性进行示踪外，稳定同位素标记法可增强检测灵敏度，使样品同位素组成及变化更直观、可控，在示踪工程金属纳米颗粒环境行为方面有广泛应用。

铜是土壤中天然存在且分布广泛的元素，同时也是植物、动物与人类必需的微量营养元素，其自然含量或土壤地球化学背景值通常较低。在全球未受污染的土壤中，最常见的铜含量范围为 2 mg/kg~109 mg/kg，其中未受污染土壤中铜的含量约为 30 mg/kg，变化范围为 2 mg/kg~100 mg/kg（Alloway, 2009; Rudnick and Gao, 2014）。受污染土壤中，

铜浓度可高达数千 mg/kg (Bigalke et al., 2010; Duan et al., 2025)。含量偏高的情况，要么源于自然异常（多见于矿区），要么源于人为污染，而人类活动是导致土壤中铜含量显著上升的重要原因，当铜过量存在时，会对生物体产生毒性(Kaur and Garg, 2021; Wolf et al., 2022)。人为外源输入在空间分布与输入量上差异很大，潜在污染源类型众多，主要包括工业活动（采矿与冶炼、化石燃料燃烧、化学工业）、城市活动（垃圾焚烧、交通）以及农业活动（肥料、土壤改良剂）(图 2)。点源污染的来源通常明确，影响范围有限；而面源污染的污染历程更为复杂，往往涉及多来源与污染物长距离迁移。其中，金属加工过程排放的铜是大气中铜的主要来源，铜冶炼厂周边环境往往存在严重重金属污染 (Nriagu and Pacyna, 1988; Bigalke et al., 2010)。金属以气态或颗粒态形式排放，可沉降至地表，造成水体与土壤污染；同时也会在土壤中迁移，最终污染地下水 (Dudka and Adriano, 1997)。

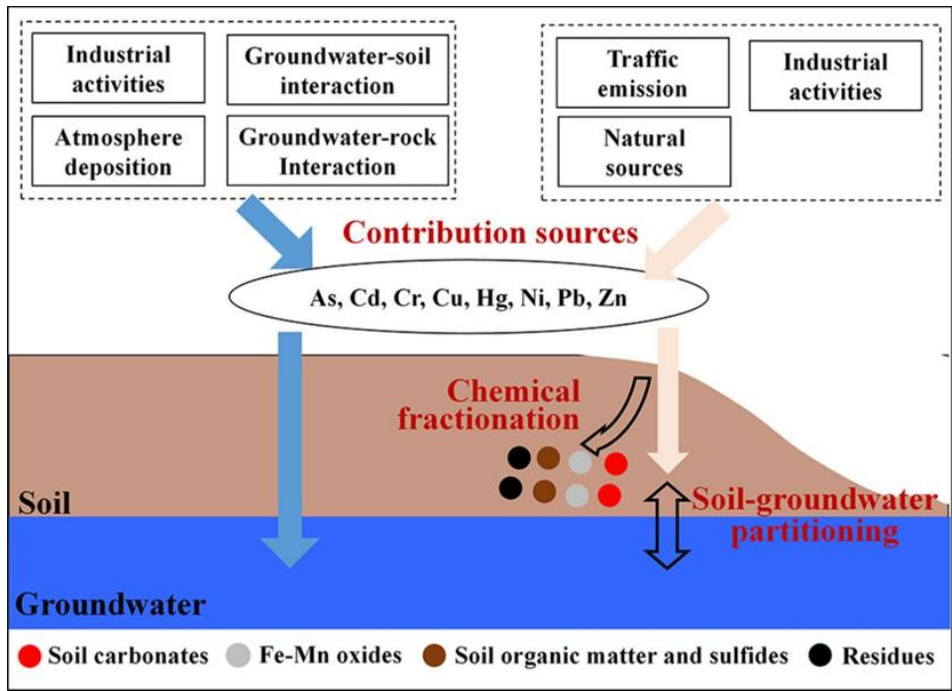


图 2 土壤与地下水中重金属（类金属）污染特征及源

冶炼过程中产生的粉尘排入大气，经干沉降或湿沉降进入土壤，若土壤位于林区，粉尘颗粒会先吸附在植物表面，经雨水冲刷进入土壤或随凋落物回归土壤（Nieminen et al., 2004）。研究显示，冶炼厂排放的铜大多固定在土壤有机质层，仅在重污染区域才会迁移至矿质土层，铜从有机质层淋滤至矿质土层甚至需要 100 年~200 年（Barcan, 2002）。此外，冶炼粉尘中的铜、锌赋存形态与矿石种类、冶炼工艺阶段相关，主要与硫、氧结合，常见的铜矿物包括黄铜矿、辉铜矿、铜蓝、赤铜矿、黑铜矿及单质铜等（Williamson et al., 2004）。铜在土壤中以溶解态或胶体态迁移，并引发土壤中金属的垂向再分配（De Jonge et al., 2004）。土壤溶液中，铜主要以 Cu^{2+} 形态存在，受 pH 值与共存物质影响，还会以羟基、（碳酸氢）碳酸根、硫酸根及有机配合物等多种形态混合存在（Baes and Mesmer, 1976; Artiola, 2005）。溶解态铜可吸附在黏土矿物与有机质的负电荷表面，以外层或内层配合物形式紧密结合于铁锰（氢）氧化物表面，或被包裹于氧化物内部；还原环境下可形成铜硫化物（Günther and Kastenholz, 2005），而化学还原反应导致 pH 升高会促进溶解性有机质释放，进而增强金属迁移能力，近年研究还发现铜可形成可迁移的单质纳米颗粒。

研究者常利用土壤表层与深层土层的金属含量比值、建立铜锌与铁或细颗粒的相关关系等方法判定土壤污染状况，但这些方法虽能识别土壤是否受到污染，通常无法确定金属污染的具体来源。放射性铅同位素特征已被用于示踪人为铅污染来源，近年来，高分辨率质谱技术不断发展，可实现高精度分析并分辨微小的同位素变异，铜同位素也得以开展

相关研究，已被用于研究大气颗粒物、河流与湖泊、金属工业过程以及重污染场地周边土壤中的人为污染（Duan et al., 2025; Bigalke et al., 2010）。研究者们已开展大量研究以深化对土壤中痕量金属行为的认知，针对铜常用的研究手段包括连续提取法、红外光谱、电子自旋共振光谱、扩展 X 射线吸收精细结构光谱、同位素标记金属交换法以及伏安法等，但在高度复杂的土壤体系中，铜行为的认知仍存在诸多空白，尤其是数百年至数千年尺度下，土壤中迁移与氧化还原过程的长期效应，难以通过实验直接观测，而稳定同位素比值可整合这类长期过程的综合效应，是深入理解环境中铜生物地球化学循环的有效工具（Duan et al., 2025; Weiss et al., 2008）。

稳定同位素比值可整合数百年至数千年尺度下土壤中迁移与氧化还原过程的长期效应，是深入理解环境中铜生物地球化学循环的有效工具（Duan et al., 2025; Weiss et al., 2008）。已有研究提出，铜同位素可作为示踪环境金属来源的新手段（Weiss et al., 2008）。常见基岩及土壤的铜同位素比值均集中在 0‰附近，表明土壤形成的母质材料铜同位素组成变异有限，而矿石与矿物的铜同位素组成变异极大，远大于自然土壤中的同位素分馏幅度，因此人为排放的铜稳定同位素比值有可能与自然土壤存在显著差异（Bigalke et al., 2009）。铜的沸点较高，冶炼过程中几乎不发生同位素分馏，因此冶炼产物的同位素组成可反映所处理矿石的矿物学差异（Gale et al., 1999; Mattielli et al., 2006）。

室内实验表明，铜在铁、铝（氢）氧化物上的吸附、在细菌表面的结合，以及 Cu^{2+} 与 Cu^+ 之间的转化过程，都会引发显著的铜同位素分馏；

植物在体内转运铜时也会发生同位素分馏,进而影响土壤表层有机质层的铜同位素组成 (Bigalke et al., 2010; Jouvin et al., 2012)。目前关于不同成土过程对土壤中铜同位素特征影响的研究较少,野外研究中,灰化作用会产生显著的铜同位素分馏,尤其在铜在淋溶层与淀积层之间迁移的过程中,而在氧化风化土壤与水成土壤中,铜同位素值的垂向分布仅呈现微弱趋势,尚未得出明确的分馏规律。此外,在部分单一强污染源案例中,铜同位素组成可直接反映污染源特征,但在另一些案例中,人为来源铜与自然来源铜的同位素信号过于相近,难以区分 (Aebischer et al., 2015; Araujo et al., 2019)。因此,利用铜同位素示踪土壤污染时,必须系统验证人为源与地质源之间的同位素信号差异。冶炼排放的铜从地表进入土壤,利用铜稳定同位素自然丰度区分人为源与原生源,有助于更清晰地阐明铜在土壤中的迁移规律 (Bigalke et al., 2010; Chen et al., 2008),为土壤重金属污染的管控与修复提供科学支撑。

3.2 铜同位素的分离纯化方法研究现状

铜同位素的测试通常是在多接收器电感耦合等离子体质谱仪上进行的。在进行分析时,如果不能保证基质离子的有效去除,将会对铜同位素组成数据的准确度及精确度产生极大影响。这些基质离子可以形成质量数相同、原子序数不同的同质异位素或者基团影响同位素的测定。这些同质异位素不仅有样品中固有的,而且在样品的溶解纯化过程、MC-ICP-MS 测试进样过程和样品的高温电离过程也会产生铜同位素测试干扰基团,例如,样品溶解纯化过程中形成的一些氢化物基团和氧化物基团,高温环境下对样品进行电离时与氦结合形成氦络合离子基团。此外还有一些双电荷离子也

会对铜同位素的测试产生干扰（马信江等，2009；王倩等，2016）。

早期铜同位素的分离纯化较常使用的是 AG1 强碱型阴离子交换树脂，但是该树脂不能够有效地保留铜，从而无法使铜元素与基质元素完全分离（Maréchal et al., 1999），Walt 等（1985）发现大孔径强碱型氯型阴离子交换树脂 AGMP 1（200 目~400 目）在浓 HCl 的条件下对 Fe（III）、Cu（II）、Zn（II）的分配系数比 AG1 强碱型阴离子交换树脂高，能够有效地分离铜与其他的基质元素，这一发现为后来学者的研究奠定了基础。

Maréchal 等（1999）在 1999 年最先用 AGMP-1 树脂对铜等元素进行了分离纯化，该树脂的活性基团是 $R-CH_2N^+(CH_3)_3$ ，在盐酸溶液中容易与 Cl^- 结合，而 Cu^{2+} 在浓盐酸溶液中易与 Cl^- 结合形成络合离子 $CuCl^+$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl_3^-$ 和 $CuCl_4^{2-}$ ，这些络合离子在交换柱上能够与树脂中的 Cl^- 发生交换，根据不同的络合离子与树脂的亲力的差异，选择不同种类的酸与合适的酸度，可以将铜元素与其他元素分离开来。Maréchal 等（1999）以 Ramette（1986）的淋洗模型为依据，对铁、铜、锌的分离纯化过程做了详细的研究，为后续学者的研究奠定了重要的基础，具体流程如下：

（1）装柱：第一次使用前，先将 AGMP-1 树脂用 H_2O 浸泡 10 次，并倒掉浮层以清除较细小的颗粒，然后在柱中填充 1.6 mL 的树脂；

（2）洗柱：每次分离前，先用大约 10 mL 的 H_2O 冲洗柱子，然后用 7 mL 0.5 mol/L HNO_3 和 2 mL H_2O 交替清洗树脂 3 次；

（3）平衡柱：向清洗好的交换柱中加 6 mL 7 mol/L HCl + 0.001% H_2O_2 ；

（4）上样：1 mL 7 mol/L HCl + 0.001% H_2O_2 ；

（5）淋洗杂质：10 mL 7 mol/L HCl + 0.001% H_2O_2 ；

(6) 洗脱铜: 20 mL 7 mol/L HCl+ 0.001% H₂O₂;

(7) 洗脱铁: 10 mL 2 mol/L HCl+0.001% H₂O₂;

(8) 洗脱锌: 10 mL 0.5 mol/L HNO₃。

唐索寒等(2006)认为在 Maréchal 等(1999)的分离纯化过程中, 铜元素与钴元素的洗脱峰几乎完全重叠, 导致铜与钴不能够有效地分离开, 并通过一系列的实验测定发现, 当 $m(\text{Co}/\text{Cu}) < 10$ 时, 钴元素对铜同位素比值的测定没有太大的影响, 而一般的地质样品中 $m(\text{Co}/\text{Cu}) < 7$ (如: 闪长岩约为 2, 闪锌矿约为 0.5), 所以该方法可以满足大多数的地质样品中铜元素的分离纯化要求。对于部分钴含量比较高的样品, 唐索寒等(2006)根据树脂的亲合力与溶液的酸度相关的原理, 通过改变酸的浓度, 发现在浓度为 6 mol/L 的 HCl 环境中, 可以有效地分离铜元素与钴元素, 因此, 建议对于钴元素含量较高的部分样品(如: 硅酸盐等), 可以先用 7 mol/L HCl 将铜与钴一起洗脱出来, 然后再用 6 mol/L HCl 实现铜与钴的分离; 而对于一些基质元素含量较少的样品, 如氧化物、硫化物、氢氧化物等, 可以直接用 6 mol/L HCl 将铜元素与包括钴元素在内的其它基质元素有效地分离开来。

Maréchal 和 Albarède (2002) 的研究还发现, 铜同位素在经过 AGMP 1 树脂时会产生微弱的分馏现象, 并且样品分离次数越多产生的分馏越大, 对同位素比值的测定影响也会越大。所以, 很多学者在此基础上对铜同位素的分离纯化方法进行了改进与完善, 使铜元素和 Co 元素只经过一次交换柱就能够实现完全分离。Korkisch 和 Worsfold (1990) 曾经报道, 在 8 mol/L~9 mol/L HCl 介质下, Co²⁺的络合物与强碱型阴离子树脂之间的分配

系数大于 Cu^{2+} 的络合物，理论上讲，在该酸度条件下可以一次性将 Cu 与包括 Co 在内的基质元素进行有效地分离。Borrok 等（2007）认为 Maréchal 等（1999）的分离纯化方法虽然经典，但是在淋洗的过程中使用了大量的酸（51 mL），这样会使本底较高，而且部分铜元素和基质元素无法在第一次交换柱后完全分离，必须进行二次分离才能够达到分析要求。因此，Borrok 等（2007）在 Maréchal 等（1999）的经典流程的基础上，将淋洗杂质过程中所用的 HCl 溶液的浓度由 7 mol/L 提高到 10 mol/L，这样就只需要进行一次交换柱分离，便可以很好地去掉样品中的基质元素，然后又选择用 5 mol/L HCl 来洗脱铜，整个流程下来，分离出铜元素的过程所用酸的总量不超过 15 mL，在降低本底的同时也缩短了过柱时间。

马信江等（2009）用新型阴离子树脂 AGMP-1M（100 目~200 目，活性基团与 AGMP-1 树脂相同）对铜同位素的分离纯化进行了尝试，发现在 6 mol/L~8.2 mol/L HCl 溶液作介质的条件下，随着 HCl 溶液浓度的增加，铜元素与钴元素的淋洗曲线重叠的部分越来越小，但是铜元素的拖尾现象比较严重，导致钴元素的淋洗液中出现了少量的铜元素，降低了回收率。上述情况可能与 HCl 溶液浓度增加时生成了少量的 CuCl_5^{3-} 有关，因为 CuCl_5^{3-} 的亲合力大于同时存在的 CuCl_3^- 和 CuCl_4^{2-} 的亲合力，所以 HCl 溶液浓度的增加会导致铜的拖尾现象（Brugger et al., 2001）。马信江等（2009）在 HCl 中加入了 0.01%（体积分数）的 HF， F^- 可以取代 CuCl_3^- 、 CuCl_4^{2-} 和 CuCl_5^{3-} 中的 Cl^- ，同时能够抑制 CuCl_5^{3-} 的产生，使铜的淋洗曲线提前出现并且明显变陡，从而实现了铜元素与钴元素的彻底分离，提高了铜元素的回收率，此外，这个方法仅通过一次交换柱就可以将铜元素与包括钴元素

在内的基质元素有效地分离开，也提高了分离的效率。

Liu 等（2014）也选用了 AGMP 1M 树脂对铜元素和铁元素的分离纯化进行了研究，将 Maréchal 等（1999）淋洗铜元素的过程中所用的 7 mol/L HCl 改为 8 mol/L HCl，发现可以将镁、钛、钠、钴等基质元素与铜元素进行有效地分离，而且在淋洗所用的酸溶液中加入少量的 H₂O₂ 可以使样品中的铜、铁氧化为最高价态，从而避免分离纯化过程中产生分馏，最终得到铜元素的回收率在 100% 左右，具体流程如表 1。

表 1 AGMP-1M 树脂淋滤 Cu、Fe、Zn 流程

淋滤液	酸体积 mL	备注
8 mol/L HCl+ 0.001% H ₂ O ₂	1	上样
8 mol/L HCl+ 0.001% H ₂ O ₂	9	淋滤 Na、Mg、Al 等基质离子
8 mol/L HCl+ 0.001% H ₂ O ₂	24	收集 Cu
2 mol/L HCl+ 0.001% H ₂ O ₂	18	收集 Fe

Hou 等（2016）在前人研究的基础上，提出了一套简单高效的分离纯化铜元素的方法，作者在实验中用 8.5 mol/L HCl 替代了 7 mol/L HCl，获得的淋洗液中 Co/Cu 小于 0.02，实现了铜元素与 Co 元素的有效分离；在淋洗液中加入了少量的 HF，实现了铜元素与 Ti 元素的分离并且减少了铜的拖尾现象。具体流程如表 2，该方法的优点是：（1）用酸少，降低了分离纯化过程的本底；（2）只需要一次过柱分离就可以将铜元素从基质元素中较好地分离出来，而且回收率也能够到达 100% 左右。

分离纯化之后的样品可以根据需要用体积比为 2% 的硝酸进行稀释，一般情况下，进样浓度在 0.2 mg/kg~0.5 mg/kg 范围内时可获得最佳测试

效果（Hou et al., 2016）。样品分离纯化好之后，便可等待上机测试。

表 2 AGMP-1M 阴离子交换树脂分离 Cu 流程（Hou et al., 2016）

淋滤液	酸体积 mL	备注
2 mol/L HNO ₃ , 2 mol/L HCl	10×2, 10×2	洗柱
8.5 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	2	平衡柱
8.5 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	1	上样
8.5 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	4	淋洗基质元素
8.5 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	8	洗脱 Cu

铜同位素的化学分离富集技术主要有三种：（1）阴离子交换树脂法（如 Maréchal et al., 1999; Zhu et al., 2002; Bigalke et al., 2010），采用盐酸-氢溴酸体系进行淋洗分离，具有流程本底低、操作简便的特点；（2）螯合树脂分离法（如 Takano et al., 2013; Liu et al., 2015），使用盐酸-硝酸混合溶液洗脱，同样保持较低本底；（3）铜特效树脂分离技术（如 Savage et al., 2015），但该方法本底较高，仅适用于铜含量较高的样品。其中，阴离子交换树脂法因成本低廉、操作简便而应用最为广泛。

3.3 铜同位素质谱测试研究现状

上世纪 50~60 年代，Walker 等和 Shields 等最先利用表面热电离质谱仪（TIMS）对自然样品中的铜同位素组成进行测定，但由于测定过程中同位素的歧视效应太大，未能得到有意义的同位素比值，因而无法通过同位素的组成探讨样品的地质意义（Walker et al., 1958; Shields et al., 1965）。随后，有研究者尝试用 ICP-MS 进行测试，但由于当时的分析精度太低，

仍然没有发现地球样品中铜同位素组成的变化。20 世纪 90 年代以来,多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的出现,使自然体系中过渡族元素同位素组成的高精度测定成为了现实,其中,铜同位素的分析精度达到了 0.04‰以内(Albarède, 2004; Takano et al., 2013)。Maréchal 等(1999)和 Zhu 等(2000)率先利用等离子体质谱技术进行了地质和生物样品铜同位素组成的高精度测定,结果表明自然样品中铜同位素组成的变化广泛存在。

经过纯化分离后的样品,大多数基质元素都被洗脱出去,但一些含量较高的元素(如 Na、Fe 等)和较难分离的元素(如 Co 等)则可能残留较多。这些残留的元素可能会在 Cu 同位素的测定过程中产生多原子干扰(如 $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{23}\text{Na}^{16}\text{O}^{17}\text{F}$ 、 $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$ 、 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}$ 等对 ^{63}Cu 、 $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$ 、 $^{23}\text{Na}^{13}\text{O}^{18}\text{F}$ 、 $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$ 对 ^{63}Cu),还有可能引起基质效应,如果残留过多则会影响测定结果的准确性,所以有必要对纯化后样品中的基质元素所引起的干扰进行评估(王倩等, 2016; 马信江等, 2009)。

Na 是一种常见的生量元素,由 Na 产生的多原子(如 $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}$ 会对 ^{63}Cu 产生较大的干扰。Liu 等(2014)认为在 Na/Cu 值小于 1 时,标准的分馏值在误差范围内,即此时 Na 对 ^{63}Cu 值的测定没有影响。Hou 等(2016)发现,当 Na/Cu 值小于 0.5 时,对 ^{63}Cu 测定的影响可以忽略,而作者用 8.5 mol/L HCl 分离后的样品溶液中 Na/Cu 值小于 0.05,因此 Na 离子形成的多原子干扰问题可以忽略。

地壳中 Fe 的丰度高达 5.8%,是 Cu 丰度(0.055%)的 1000 倍以上,经化学纯化后可能仍有少量的 Fe 未被完全分离。现有的各种报道对 Fe 的干

扰评估意见并不一致。蔡俊军等(2006)研究发现, 当 Fe/Cu 值在 $0.1 \sim 100$ 时, Fe 对 Cu 同位素的影响不明显, 这与 Zhu 等 (2000) 的报道一致。而侯可军等(2008)的研究却发现, 当 $\text{Fe}/\text{Cu} < 5$ 时测定的 ^{65}Cu 值与报道值一致。Liu 等 (2014) 的报道则显示, 当 $\text{Fe}/\text{Cu} < 1$ 时, 对 ^{65}Cu 值的测定无影响。Hou 等(2016)研究发现 Fe/Cu 值 < 25 时, 可以忽略 Fe 的影响, 而作者测定其他纯化后的 Cu 样品溶液中的 $\text{Fe}/\text{Cu} < 15$, 因此在测试时可以忽略 Fe 的影响。

Co 是一种较难与 Cu 分离的元素, Marechal 等(1999)的分离方法中, Cu 的接收液中都含有少量的 Co 。唐家荣等(2006) 认为当 $\text{Co}/\text{Cu} < 10$ 时, Co 对 Cu 同位素比值的测定无影响; 侯可军等(2008)研究发现当 $\text{Co}/\text{Cu} < 20$ 时, 测定的 ^{65}Cu 值与标准值在误差允许的范围内一致; Hou 等(2016)发现当 $\text{Co}/\text{Cu} < 1$ 时, 可以忽略 Co 对 Cu 同位素测定造成的影响, 其改进的分离方法可以满足此要求。

Ti 有 5 个同位素, 对 Cu 同位素的测定存在多原子干扰(如 $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$ 、 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^{18}\text{F}$ 对 ^{63}Cu 、 $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$ 、 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^{18}\text{F}$ 对 ^{63}Cu), 基于 Ti 各同位素的丰度比, Hou 等(2016)初步估计了这些干扰可能造成的影响: 首先, 因为 ^{47}Ti (7.44%) 的丰度高于 ^{49}Ti (5.41%), 所以 Ti 的氧化物($^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$)造成的干扰可能会降低 ^{63}Cu 值; 而 ^{46}Ti (73.72%)的丰度远高于 ^{47}Ti (8.25%), 所以 Ti 的氢氧化物($^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^{18}\text{F}$)造成的干扰可能会使 ^{63}Cu 值升高。总的来说, 造成偏重干扰的 ^{47}Ti (7.44%)比造成偏轻干扰的 ^{46}Ti (73.72%)丰度高很多, 所以 Ti 的残留可能会导致 ^{63}Cu 值的升高, 这与作者实验测得的结果一致, 且基质 Ti 对 Cu 同位素测定的影响非常明显, 仅在 $\text{Ti}/\text{Cu} < 0.1$ 时没有影响。Hou 等(2016)经

纯化得到的部分样品的 Ti/Cu 可达 0.6, 此时的溶液测定可能造成结果的不确定性, 该研究者采用了基体匹配法(Baker et al., 2004; Craddock et al., 2008; Ikehata et al., 2008)消除这种影响, 具体操作是在标准溶液中掺入基质 Ti, 使其 Ti 的浓度与样品中所含 Ti 的浓度匹配, 测定结果表明: 当 $Ti/Cu < 2$ 时, Ti 的影响可以忽略, 所以部分 Ti/Cu 值在 0.1~2 时的样品可以用该方法进行测定。

MC-ICP-MS 的应用虽然极大地提高了 Cu 同位素的分析精度, 但在测试过程中产生的质量歧视却不容忽略, 在过去的几十年里, 多种质量歧视校正方法已经被成功应用, 主要有双稀释剂法、标准-样品-标准交叉法(SSB 法)和内标法(Albarede et al., 2004)。其中双稀释剂法既可以监视化学分离过程的分馏, 又可以校正仪器漂移引起的分馏, 但需要 4 个或者 4 个以上的同位素, 适用于 Pb(Thirlwall, 2000; Kuritani and Nakamura, 2003; Fletcher, 2007)、Mo(Zhou et al., 2007, 2011, 2012) 等有多同位素的元素的校正, 而 Cu 只有 2 个同位素, 并不适合用双稀释剂法来进行校正。目前, Cu 同位素的校正主要用 SSB 法和内标法, 下面将简单介绍一下这 2 种校正法及它们结合使用的方法。

MC-ICP-MS 的应用虽然极大地提高了 Cu 同位素的分析精度, 但在测试过程中产生的质量歧视却不容忽略, 在过去的几十年里, 多种质量歧视校正方法已经被成功应用, 主要有双稀释剂法、标准-样品-标准交叉法(SSB 法)和内标法(Albarede et al., 2004)。其中双稀释剂法既可以监视化学分离过程的分馏, 又可以校正仪器漂移引起的分馏, 但需要 4 个或者 4 个以上的同位素, 适用于 Pb(Thirlwall, 2000; Kuritani and Nakamura, 2003; Fletcher,

2007)、Mo(Zhou et al., 2007, 2011, 2012)等有多同位素的元素的校正, 而 Cu 只有 2 个同位素, 并不适合用双稀释剂法来进行校正。目前, Cu 同位素的校正主要用 SSB 法和内标法, 下面将简单介绍一下这 2 种校正法及它们结合使用的方法。

标样-样品-标样交叉法 (SSB): 此方法的测定顺序是标样、样品交替进行(即标样-样品-标样-样品.....), 原理是用仪器对样品前后两个标准溶液的质量歧视来校正仪器对样品的质量歧视, 使用该方法的前提是在测试过程中仪器对样品和标样的质量歧视效应应相同。其中, 标准溶液的“真实”同位素比值 R_1^{std} 为已知, r_1^{std} 为测定值, 根据这 2 个值计算出标样的分馏系数 k , 由前后两个标样的分馏系数的平均值 \bar{k} 作为中间所夹样品的分馏系数, 再用这个分馏系数 \bar{k} 和样品的测定值 r^{sample} 计算出样品的“真实”同位素比值 R^{sample} , 如公式(1):

$$\begin{aligned} \text{Std1} \rightarrow k_1 &= \frac{R_1^{\text{std}}}{r_1^{\text{std}}} \\ \text{sample} \rightarrow \bar{k} &= \frac{k_1^{\text{std}} + k_2^{\text{std}}}{2} \rightarrow R^{\text{sample}} = r^{\text{sample}} \times \bar{k} \\ \text{Std2} \rightarrow k_2 &= \frac{R_2^{\text{std}}}{r_2^{\text{std}}} \end{aligned} \quad (1)$$

使用 δ 作为同位素比值的表示方法, 即:

$$\delta = \left(\frac{R^{\text{sample}}}{\bar{R}^{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

其中, R^{sample} 是样品的同位素比值, \bar{R}^{std} 是样品前后两个标样真实比值的平均值。

在用 SSB 法校正的情况下, 将公式(1)代入(2)中计算得到:

$$\delta = \left(\frac{2\bar{k} \cdot r^{\text{sample}}}{k_1 \cdot r_1^{\text{std}} + k_2 \cdot r_2^{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (3)$$

一般情况下，仪器在短时间内是稳定的，时间漂移可以忽略，那么在一个流程内的前后两个标样和中间样品的分馏系数可认为近似相等，即 $k_1 = k_2 = \bar{k}$ ，此时公式(3)可以简化为：

$$\delta = \left(\frac{2 \cdot r^{\text{sample}}}{r_1^{\text{std}} + r_2^{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (4)$$

计算过程发现，使用 SSB 法校正的关键在于样品与标样之间的完美匹配，包括酸度、浓度、基质等方面，以保证标样与样品间分馏系数的可替代性。Zhu 等(2000)研究了用 SSB 法测试 Cu 同位素的重复性，用 Romil Cu 作为样品，NIST SRM 976 作为标样，2 周内的分析精度为 0.6ϵ 。由此可知，当标样与样品间基体匹配时，SSB 法可以校正仪器的质量歧视，但是这种方法并不能对仪器短时间内波动引起的质量歧视进行校正。

内标法：是在样品溶液中加入与被测元素质量数相近的元素，所加入的内标元素的比值是不变的或有国际认可的推荐值，然后用内标元素的分馏系数校正待测元素，从而得出待测元素的比值。该校正方法应用的前提是仪器对多种质量歧视校正模型，如线性规律，指数律、幂定律(Ingle et al., 2003; Pichat et al., 2003)、指数定律、一阶和二阶质量歧视校正等，其中，由 Russell 等(1978)为 TIMS 测量提出的幂次定律，在 MC-ICPMS 分析中得到了广泛的应用。常用的内标法可根据选择内标元素的不同细分为以下几种方式(Yang, 2009)：

(1) 内标为被测元素自身的一对同位素。前提是作为内标的同位素对的比值在自然界中是不变的，目前这种方法在 Sr(Barbaste et al., 2002)、

Nd(Foster and Vance, 2006)、Os(Nowell et al., 2008) 等元素的同位素分析中广泛应用, 如 Sr 的同位素测试中, 利用自然界中比值不变的 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 校正 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 。

(2)内标元素为其他元素的一对同位素。是内标元素的同位素对的比值具有国际认可的推荐值, 此外, 在选取内标元素时还应遵循以下原则, 即待测样品中不含所加入的内标元素, 且内标元素与待测元素质量数相近, 电离能相近, 化学性质相近等。一般可以选择在元素周期表中与待测元素相近或相邻的元素, 如 Pb 和 Tl(Gallon et al., 2008), Tl 和 Hg(Zheng et al., 2007)等互为内标即是选取了元素周期表中相邻的元素, 而 Zr 和 Mo(Anbar et al., 2001), Zr 和 Rb(Waight et al., 2002)等则是选取了相近的元素作内标。对 Cu 同位素来说, 与其相邻的 Zn(Gélabert et al., 2006; 侯可军等, 2008)和 Ni(Graham et al., 2004)是目前普遍采用的内标元素, Ehrlich 等(2004) 认为, 相对于 Zn 来说, Ni 更适合做 Cu 同位素测定时的内标, Ni(7.64 eV)与 Cu(7.73 eV)的第一电离电位比 Zn(9.39 eV)与 Cu(7.73 eV)的更接近, 且分析精度也由 0.48‰ 提高到 0.16‰。但是, 选择第一电离电位相近的元素作为内标元素并不是绝对的, 如 Pb 同位素的测试过程可选 Tl 作内标, 且已得到广泛应用, 但是二者的第一电离能却并不相近。Hou 等(2016)第一次使用 Ga 作为 Cu 同位素测量的内标, 与 Zn 作内标相比, 该方法减少了多原子离子的干扰, 并且没有同质异位素的干扰。

(3)线性回归内标法。线性回归内标法是内标法的一种应用形式, 同样是在样品溶液中加入已知同位素对比值推荐值的内标元素, 目前已经应用于 Fe(Kehm et al., 2003), Hg(Xie et al., 2005; Yang and Sturgeon, 2009),

Ge(Yang and Meijia, 2010), Ag(Yang et al., 2010)等同位素的测定。与传统的 SSB 法和内标法相比,线性回归法的最大优点是它可以获得目标同位素比值的绝对值,从而成功得到一种新的具有绝对同位素比值的标样,而不局限于以往的只能获得相对同位素比值的标样。

Hou 等(2016)首次以 Ga 作内标,选用线性回归法(即线性回归内标法)来测定 Cu 同位素,在元素周期表上, Ga 的原子序数为 31,与原子序数为 29 的 Cu 相近。前人的研究中,大多选用与 Cu 相邻的 Zn 或者 Ni 作内标,与它们相比,选择 Ga 作内标有以下优点:①Ga 的同位素组成简单,只存在 2 个稳定同位素: ^{69}Ga 、 ^{71}Ga ,这 2 个同位素引起的同质异位素和基质效应的干扰相对较小;②Ga 在地质样品中的含量相对较少,容易分离,符合样品中不含内标元素的原则,尤其对于含 Zn 量高的样品,如闪锌矿等,内标元素 Ga 的应用更具有其独特的优势;③目前使用的截取锥和样品锥多为 Ni,存在较高的基质效应,而内标 Ga 可以避免这种基质效应;④内标元素选用的前提条件是具有国际认可的推荐值,而国际标样 NIST SRM 94 Ga 有高精度的国际认可的推荐值,其同位素比值 $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ 为 1.50676 (Machlan et al., 1986)。

线性回归方程可以通过一系列的 Rusell 方程转化得到,中间不存在任何假设,此处以 Cu 作为目标元素, Ga 作内标元素进行说明:

$$\begin{cases} R_{\frac{65}{63}}^{\text{Cu}} = r_{\frac{65}{63}}^{\text{Cu}} \cdot \left(\frac{m_{65}}{m_{63}} \right)^{f_{\text{Cu}}} \\ R_{\frac{65}{63}}^{\text{Cu}} = r_{\frac{65}{63}}^{\text{Cu}} \cdot \left(\frac{m_{65}}{m_{63}} \right)^{f_{\text{Cu}}} \end{cases} \quad (5)$$

其中: r 和 R 为测量值和校正过的“真值”, f 是分馏系数, m 是核素的相对原子质量。分别对 Cu 和 Ga 的分馏方程两边取对数可得:

$$\begin{cases} \ln r_{65/63}^{\text{Cu}} - \ln R_{65/63}^{\text{Cu}} = f_{\text{Cu}} \ln \left(\frac{m_{65}}{m_{63}} \right) \\ \ln r_{69/71}^{\text{Ga}} - \ln R_{69/71}^{\text{Ga}} = f_{\text{Ga}} \ln \left(\frac{m_{69}}{m_{71}} \right) \end{cases} \quad (6)$$

将方程(6)整理后可得到一个有关 Cu、Ga 同位素比值的对数的线性方程:

$$\ln r_{65/63}^{\text{Cu}} = \ln R_{65/63}^{\text{Cu}} - \frac{f_{\text{Cu}} \ln \left(\frac{m_{65}}{m_{63}} \right)}{f_{\text{Ga}} \ln \left(\frac{m_{69}}{m_{71}} \right)} \ln R_{69/71}^{\text{Ga}} + \frac{f_{\text{Cu}} \ln \left(\frac{m_{65}}{m_{63}} \right)}{f_{\text{Ga}} \ln \left(\frac{m_{69}}{m_{71}} \right)} \ln r_{69/71}^{\text{Ga}} \quad (7)$$

以 $\ln r_{69/71}^{\text{Ga}}$ 对 $\ln r_{65/63}^{\text{Cu}}$ 作图, 用 b 代表获得的斜率, a 代表截距, 那么公式(7)中的斜率 b 和截距 a 可以表示为:

$$b = \frac{f_{\text{Cu}} \ln \left(\frac{m_{65}}{m_{63}} \right)}{f_{\text{Ga}} \ln \left(\frac{m_{69}}{m_{71}} \right)} \quad (8)$$

$$a = \ln R_{65/63}^{\text{Cu}} - b \times \ln R_{69/71}^{\text{Ga}} \quad (9)$$

每得到一组 Cu、Ga 同位素的测量值，代入公式(7)便可得到一组斜率与截距，将得到的截距 a 和斜率 b 以及推荐的 Ga 同位素的比值代入方程(9)，可以获得 Cu 同位素的绝对比值 $R_{65/63}^{Cu}$ 。

由式(7)可以看出，这种校正方法的前提是 f_{Cu}/f_{Ga} 在一段测定时间内为常数，通过对测得的待测元素同位素比值与内标元素同位素比值的对数值作图，即可得到被测元素的同位素比值的真值。值得注意的是，这种方法虽然能保证准确度，但是精确度相对较差，为了得到高准确度和高精度的同位素比值，需要对大量数据进行分析，从中选取二者相关性系数较高的数据作图，再通过计算得到目标元素的同位素比值。Hou 等(2016)通过此方法首次准确给出了 NIST SRM 3114 Cu 标样中 Cu 同位素比值的绝对值，即 $^{65}Cu/^{63}Cu = 0.4470 \pm 0.0013 = 0.4470$ (2SD, $n=37$)，并推荐将 NIST SRM 3114 Cu 作为一种新的 Cu 同位素标准样品来替代已经停产的 NIST SRM 976，为 Cu 同位素的测定提供了新的基准点。

内标法与 SSB 法的结合法，即在样品和标样中加入同等浓度的内标，按“标样-样品-标样”的顺序进行测定，Hou 等(2016)首次以 Ga 作内标，使用该方法对 Cu 同位素测定过程中的质量歧视进行校正。此方法结合了 2 种方法的优点，可以对仪器短时间内的漂移进行有效的监测和校正，以下模型计算过程中均以 Cu 作为待测元素，Ga 作为内标元素进行推导，其中被测元素 Cu 的标样具有国际认可的推荐值，根据 Cu 同位素标样的推荐值和测定值，以 Russell 方程为原型，可以计算出标样中 Cu 的分馏系数 f_{std}^{Cu} ：

$$f_{\text{std}}^{\text{Cu}} = \frac{\ln\left(\frac{R_{\text{std}}^{\text{Cu}}}{r_{\text{std}}^{\text{Cu}}}\right)}{\ln\left(\frac{m_{65}}{m_{63}}\right)} \quad (10)$$

式中:R 为推荐值, r 为测定值, m 为元素的相对原子质量。

Hou 等(2016)在计算过程中使用的元素相对原子质量以 IUPAC2003 版 (deLaeter et al., 2003) 为参考, 其中 ^{63}Cu 和 ^{65}Cu 的精确质量分别为 62.9295975 和 64.9277895, ^{69}Ga 和 ^{71}Ga 的精确质量分别为 68.9255736 和 70.926022。尽管已经有越来越多的证据表明, 在测试过程中, 被测元素与内标元素的分馏形式不完全相同, 即二者的分馏系数不同, 但这种变化是很小的(Maréchal et al., 1999), 尤其是在短时间内, 或一个测试小组内(标样-样品-标样), 因此可以认为 $f^{\text{Cu}} = f^{\text{Ga}}$, 所以可以通过 Cu 的分馏系数 $f_{\text{std}}^{\text{Cu}}$ 与内标 Ga 的测定值计算得到标样中 Ga 的“真值” $\overline{R}_{\text{Ga}}^{69/71}$:

$$\overline{R}_{\text{Ga}}^{69/71} = r_{\text{std}}^{69/71} \left(\frac{m_{71}}{m_{69}} \right)^{f_{\text{std}}^{\text{Cu}}} \quad (11)$$

通过计算前后 2 个标样中 Cu 的分馏系数, 可以得到前后两个标样中 Ga 的“真值”, 取其平均值得到 $\overline{R}_{\text{Ga}}^{69/71}$, 这个平均值可以当作 2 个标样所夹样品中 Ga 元素比值的真值, 从而可以计算出样品中 Ga 的分馏系数 $f_{\text{sample}}^{\text{Ga}}$:

$$f_{\text{sample}}^{\text{Ga}} = \frac{\ln\left(\frac{\overline{R_{\text{Ga}}^{69/71}}}{r_{\text{sample}}^{69/71}}\right)}{\ln\left(\frac{m_{71}}{m_{69}}\right)} \quad (12)$$

因为 $f^{\text{Ga}} \approx f^{\text{Cu}}$ ，所以可以用样品中 Ga 的分馏系数 $f_{\text{sample}}^{\text{Ga}}$ 计算得到样品中 Cu 同位素比值的真值：

$$R_{\text{sample}}^{65/63} = r_{\text{sample}}^{65/63} \left(\frac{m_{65}}{m_{63}}\right)^{f_{\text{sample}}^{\text{Ga}}} \quad (13)$$

整个校正流程的大体思路是：先在标样中用 Cu 的分馏系数校正 Ga 的比值，再在样品中用 Ga 的分馏系数校正 Cu 的比值，这种结合法校正所得的数据比单独使用 SSB 法校正时所得的数据精度提高了 5 倍左右(Hou et al., 2016)，有较广阔的应用前景。

在仪器测量校正方面，主要采用元素外标法和双稀释剂法进行质量歧视校正。元素外标法通常选用镍（Ni）作为外标元素，通过监测 Ni 同位素（如 $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$ ）的分馏来校正铜同位素（ $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ ）的仪器分馏效应，常用 NIST SRM 986 作为镍标准物质。双稀释剂法则采用 ^{65}Cu - ^{63}Cu 双稀释剂体系进行校正，该方法虽然准确性更高，但分析效率较低，每个样品需进行两次测量。相比之下，元素外标法操作更为简便，在常规分析中应用更为普遍。

四、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

本标准编制过程中遵循以下原则：

4.1.1 符合性

标准符合国家和行业有关法律、法规、方针、政策。

4.1.2 适用性

本标准适用于土壤和沉积物中铜稳定同位素比值的测定。

4.1.3 先进性

本标准制订在充分查阅国内外相关文献资料的基础上，吸取国内外先进技术，并采用相应技术和方法，有效地避免化学处理过程中铜的损失，提高土壤和沉积物中铜全程化学回收率。

4.1.4 目的性

本标准的制订有利于拓宽土壤和沉积物监测项目，使土壤和沉积物中铜稳定同位素比值测定规范化、业务化和标准化；有利于土壤和沉积物中铜污染溯源，支撑改善土壤环境质量，加强环境重金属日常管理。

4.1.5 协调性

本标准与相关国家和行业标准协调一致。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关规定执行，并根据实际需要进行适当调整。铜同位素在铜的来源解析、地球化学等研究中具有重要作用，本标准适用于土壤和沉积物中铜同

位素比值的测定。主要技术内容包括：首先建立土壤和沉积物中铜同位素测定的样品前处理方法，包括方法筛选及消解操作条件的优化；其次建立铜元素的分离与纯化方法，包括方法筛选及分离、纯化操作条件的优化。

五、方法研究报告

5.1 方法原理

称适量的土壤或沉积物样品粉末，置于 PFA 材质的溶样杯中，利用浓 HNO_3 、浓 HF 、和浓 HCl 等溶解样品；消解液蒸干后，用 0.5 mL 8 mol/L HCl -0.03% H_2O_2 溶液复溶，离心取上清液进行化学分离后，将得到的 Cu 溶液蒸干后溶解在 2% HNO_3 溶液介质中。为校正 MC-ICP-MS 测试过程中的仪器质量分馏，需要在 Cu 溶液中加入合适的 Zn 同位素标准溶液（ Cu 与 Zn 质量浓度比约为 1 : 1）。

5.2 方法研究的目标

（1）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》标准，规范土壤和沉积物中铜同位素分析技术。本次研究创新性地采用锌（ Zn ）作为内标元素，通过监测 $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 比值校正 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 测定结果。该方法优化了样品前处理流程（密闭消解+阴离子交换树脂分离）和仪器参数，建立了适用于土壤和沉积物的铜同位素分析方法，填补了该领域标准方法的空白。

（2）通过锌内标法的应用，显著提升了土壤铜污染溯源精度（ $\delta^{65}\text{Cu}$ 分析不确定度 $<0.06\text{‰}$ ）。该方法可有效区分电子工业排放（ $\delta^{65}\text{Cu}$: -1.5‰ ~

-0.8‰)、矿山开采 ($\delta^{65}\text{Cu}$: -0.5‰~+0.2‰) 和自然来源 ($\delta^{65}\text{Cu}$: +0.1‰~+0.5‰) 的贡献, 为广东省土壤铜污染源解析提供关键技术支持, 有助于实施精准化防控措施。

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 M Ω 。

5.3.2 试剂

HCl、HF、HNO₃ 和过氧化氢溶液 (H₂O₂, 质量分数 30%) 均购买自国药集团化学试剂有限公司, 为优级纯级别。浓 HCl、HF 和 HNO₃ 都经亚沸蒸馏器蒸馏两次制得。阴离子交换树脂 AG MP-1M (100 目~200 目) 和约 10 mL 聚丙烯柱 (8.0 mm 直径; 长度为 10 cm) 均购买自美国的伯乐公司 (Bio-Rad)。新开封的 AG MP-1M 树脂需先浸泡在 5 mol/L HNO₃ 溶液约 8 h, 树脂沉淀后倒出上清液, 加入适量的 Milli-Q H₂O, 充分摇匀并浸泡 8 h, 沉淀后倒出上清液, 如此反复用 5 mol/L HNO₃ 和 Milli-Q H₂O 交替清洗 3 次, 最终将树脂保存在 Milli-Q H₂O 中。

5.3.3 标准物质

NIST SRM 976 是现在国际认可的 Cu 同位素标准物质, 不同实验室所报道的数据都是相对于 NIST SRM 976 的比值, 但目前该标样已经停产, 各实验室需要根据自身情况选择合适的替代标准物质, 并得到其相对国际认可标样的转换值, 使测试数据有统一的基准点。本测试方法采用美国国家标准与技术研究院 (NIST) 机构提供 NIST SRM 3114 作为标准物质。

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、烧杯和树脂柱等。

5.3.5 实验用气

MC-ICP-MS 测试过程中需要用到氩气（Ar），纯度为 99.999%。

5.4 仪器设备与验证样品

实验室配备酸纯化装置、电热板、离心机、多接收器电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）等设备。

验证样品统一由广东省生态环境监测中心的同位素实验室标准样品库中称量分发到六家验证单位，6 家单位按照验证方法对样品进行前处理及使用 MC-ICP-MS 测试结果。

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 240 °C 加热 8 h 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 盐酸（使用二次蒸馏后的盐酸与超纯水等体积混合配制）搅拌，240 °C 煮 8 h 以上，然后用去离子水清洗三遍。

4) 加 1 : 1 硝酸并搅拌, 240 °C煮 8 h 以上, 然后用去离子水清洗三遍。

5) 加入超纯水, 240 °C煮 8 h 以上, 然后用超纯水清洗三遍。

6) 在 Teflon 杯子中加入 1 mL~2 mL 1 : 1 浓硝酸, 电热板上 120 °C 回流 8 h 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铜的含量, 称取待测含 Cu 样品 25 mg~350 mg 于消解罐中, 加入 3 mL 氢氟酸和 3 mL 硝酸, 密封后放置在微波消解仪上, 在 195 °C下消解反应 1 h。消解结束后, 将消解液倒入溶样杯, 转移到电热板上, 开盖, 120 °C完全蒸干。随后加入 1 mL 盐酸-过氧化氢溶液溶解, 密封溶样杯, 放在电热板上, 120 °C加热 12 h, 冷却后, 开盖, 蒸干。再加入 0.5 mL 盐酸-过氧化氢溶液溶解, 开盖, 放在电热板上, 120 °C蒸干, 本步骤再重复 2 次。最后向蒸干后的溶样杯加入 1 mL 盐酸-过氧化氢溶液溶解, 静置 0.5 h, 收集上清液, 备用。

5.5.1.3 色谱分离

消解完成后, 需立即进行元素分离和纯化, 通常采用离子交换柱分离铜、锌元素, 去除共存元素干扰, 确保进入 MC-ICP-MS 的溶液纯净可靠。

超纯水冲洗树脂柱后, 填入约 1.8 mL 的阴离子交换树脂。依次用 15 mL 6 mol/L 盐酸溶液和 15 mL 超纯水分别清洗树脂, 再用 10 mL 0.5 mol/L 硝酸溶液和 10 mL 超纯水分别清洗树脂。

缓慢加入 2 mL 8mol/L HCl-0.03% H₂O₂ 溶液平衡树脂。取试样加载于树脂柱, 用 6 mL 8mol/L HCl-0.03% H₂O₂ 溶液淋洗杂质。缓慢加入 14

mL 8 mol/L HCl-0.03% H₂O₂ 溶液洗脱并接收，用溶样杯收集洗脱液。

将装有洗脱液的溶样杯开盖放在于电热板上，120 °C加热完全蒸干。随后加入 0.5 mL 浓硝酸溶液溶解，继续在 120 °C 的电热板上开盖蒸干，重复本步骤 1 次。最后加入 2 mL~3 mL 2%硝酸溶液，待测。

表 3 铜纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	6 mol/L HCl	15
洗柱	MQ-H ₂ O	15
洗柱	0.5 mol/L HNO ₃	10
洗柱	MQ-H ₂ O	10
平衡	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	2
上样	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	1(可变)
淋洗杂质	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	6
收集 Cu	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	14

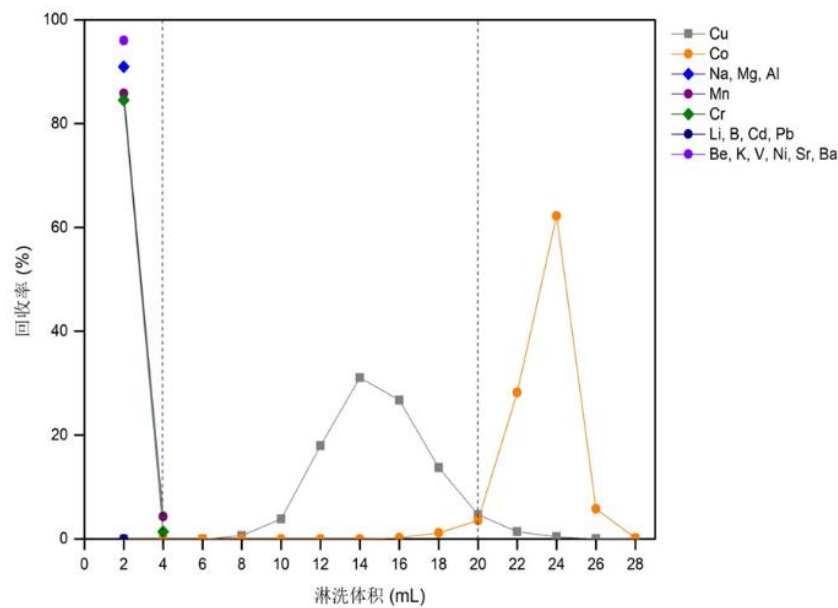


图 3 铜淋洗曲线图

5.5.2 仪器分析方法

本标准制订过程中铜同位素的测定主要在 Nu Instruments 公司生产的型号为 Plasma 3 MC-ICP-MS 上进行。在测试之前，需要先把 Plasma 3 MC-ICP-MS 调整至较好的测试状态，比如 Cu 同位素的信号，同位素接收峰的峰形等。Cu 同位素测试的法拉第杯接收器配置分别为：Low5(^{62}Ni)，Low4(^{63}Cu)，Low2(^{64}Zn)，C (^{65}Cu)，High2(^{66}Zn)，High4(^{67}Zn)，High6(^{68}Zn)。Plasma 3 MC-ICP-MS 在测试时的工作参数详见表 4。0.2 mg/L 的 NIST SRM 3114 Cu 标准溶液对应 ^{65}Cu 的信号约 3.1 V。 ^{65}Cu 同位素的测试信号强度介于 4 V~8 V 都可以获得很好精度和准确度的 Cu 同位素数据。

表 4 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
射频功率/W	1148
积分时间(s)	5
进样速度	100
每组测量次数	45
测量组数	1

在测试样品前，需要先准确测试 NIST SRM 3114 Cu 纯标准溶液，同时测样过程中每间隔 5 个样品也需要测试 NIST SRM 3114 Cu 纯标准溶液以确定测样前和测样过程中仪器保持稳定。

5.5.3 实验室空白测试

为了监控实验全流程空白，在处理标准土壤和沉积物样品过程中，同步处理两个全流程空白样品（Blank 1 和 Blank 2）。除了没有称入样品外，空白样品和实际标样的其他处理步骤完全一致，包括加同样种类和体积的酸，进行化学分离实验，到最后用 2% HNO₃ 定容。在已经调试好的 MC-ICP-MS 仪器上，先测试 NIST SRM 3114 Cu 标样，并记录 Cu 同位素的信号，然后用两个 2% HNO₃ 溶液一次洗干净 Cu 同位素的信号后，再测试空白样品的 Cu 同位素的信号；对比 NIST SRM 3114 Cu 标样和空白样品的信号后，估计空白样品的 Cu 浓度约 80 pg。相对样品 500 ng 的上样量，空白 Cu 的影响可以忽略不计。

5.5.4 平行实验

每批样品测试时应包含样品总数 10% 的平行样品。

5.5.5 结果的计算和表示

质量分馏因子用 β_{Cu} 表示，质量分馏因子的计算方法见式(14)：

$$\beta_{\text{Cu}} = \beta_{\text{Zn}} = \ln[R_{\text{Zn}}/r_{\text{Zn}}] / \ln[{}^{66}\text{M}/{}^{64}\text{M}] \quad (14)$$

式中：

R_{Zn} ——已知锌同位素比值标准溶液中的同位素比值，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。

铜同位素比值（ R 值）用 R_{Cu} 表示，同位素比值的计算见式(15)：

$$R_{\text{Cu}} = r_{\text{Cu}} [{}^{65}\text{M}/{}^{63}\text{M}]^{\beta_{\text{Cu}}} \quad (15)$$

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。

铜同位素比值（ δ 值）用 $\delta^{65}\text{Cu}$ 表示，铜同位素比值的计算见式 16：

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left[\frac{(R_{\text{Cu}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Cu}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (16)$$

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；

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

铜同位素比值结果

样品中铜同位素比值结果用 $\delta^{65}Cu \pm 2SD$ 表示，保留到小数点后两位。

5.5.6 方法精密度和正确度

由于目前国际上尚未报道土壤和沉积物标样的 Cu 同位素组成，我们使用建立的分析方法对 6 种土壤和沉积物标样的 Cu 同位素组成进行分析。

六、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，通过公开招标，最终确定中国地质调查局天津地质调查中心（华北地质科技创新中心）、中国科学院地球化学研究所、中国地质科学院矿产资源研究所、中国地质大学（武汉）、天津大学、长安大学 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。

6.2 方法验证方案

6.2.1 方法验证内容

(1) 方法精密度

6 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) 方法正确度

6 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 6 种不同含量水平的土壤和沉积物样品，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 精密度和正确度

6家实验室对铜浓度含量不同的土壤和沉积物样品分别进行了6次重复测定。精密度和正确度实验结果见表5。

表5 精密度和正确度实验结果

项目	实验室间相对 标准偏差 %	重复性限 (<i>r</i>) ‰	再现性限 (<i>R</i>) ‰	实验室间平均 相对误差 %	相对误差的标 准偏差 %
δ ⁶⁵ Cu	5.57~14.53	0.091~0.142	0.105~0.172	4.67~11.54	2.15~9.09

6.4.2 精密度数据

6 家验证单位分别对 6 种不同锌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 6 所示。

6.4.3 正确度数据

6 家验证单位分别对 6 种不同锌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 7 所示。

6.4.4 结果分析

使用本标准测定土壤和沉积物中铜同位素比值， $\delta^{65}\text{Cu}$ 的重复性限(r) $\leq 0.142\text{‰}$ ，再现性限(R)不大于 0.172‰ ，本标准对 Cu 同位素比值测定的方法精密度和正确度满足要求，本标准适用于土壤和沉积物中铜同位素测定。

表 6 不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差

$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)																		
试样名	标准样品 1			标准样品 2			标准样品 3			实际样品 1			实际样品 2			实际样品 3		
验证单位	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD	平均值	SD	RSD
天津地质中心	0.32	0.02	6.25	0.22	0.02	9.09	0.40	0.05	12.50	0.24	0.03	12.50	0.15	0.03	20.00	0.76	0.05	6.58
中国科学院地球化学研究所	0.32	0.03	9.38	0.25	0.03	12.00	0.42	0.04	9.52	0.21	0.04	19.05	0.14	0.04	28.57	0.75	0.06	8.00
中国地质科学院矿产资源研究所	0.25	0.06	24.00	0.21	0.05	23.81	0.32	0.07	21.88	0.20	0.04	20.00	0.16	0.05	31.25	0.74	0.07	9.46
天津大学	0.32	0.01	3.13	0.24	0.02	8.33	0.39	0.03	7.69	0.22	0.01	4.55	0.14	0.02	14.29	0.66	0.04	6.06
长安大学	0.31	0.03	9.68	0.27	0.03	11.11	0.43	0.04	9.30	0.22	0.04	18.18	0.15	0.04	26.67	0.75	0.05	6.67
中国地质大学（武汉）	0.35	0.02	5.71	0.31	0.02	6.45	0.35	0.02	5.71	0.16	0.03	18.75	0.11	0.03	27.27	0.69	0.02	2.90

表 7 不同浓度样品的平均相对误差和相对误差的标准偏差

$\delta^{65}\text{Cu}$												
试样名	标准样品 1		标准样品 2		标准样品 3		实际样品 1		实际样品 2		实际样品 3	
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 (%)	平均值 (‰)	相对误差 (%)	平均值 (‰)	相对误差 (%)
天津地质中心	0.32	1.61	0.22	15.38	0.40	5.48	0.24	18.38	0.15	2.64	0.76	4.91
中国科学院地球化学研究所	0.32	1.61	0.25	3.85	0.42	0.08	0.21	4.31	0.14	0.90	0.75	3.76
矿产资源研究所	0.25	20.62	0.21	19.23	0.32	23.75	0.20	0.66	0.16	13.26	0.74	2.37
天津大学	0.32	1.61	0.24	7.69	0.39	7.07	0.22	9.28	0.14	0.90	0.66	8.69
长安大学	0.31	1.57	0.27	3.85	0.43	2.46	0.22	9.28	0.15	6.18	0.75	3.76
中国地质大学 (武汉)	0.35	11.14	0.31	19.23	0.35	16.60	0.16	20.53	0.11	22.13	0.69	4.54
平均相对误差	6.36		11.54		9.24		10.40		7.67		4.67	
相对误差的标准偏差	7.96		7.30		9.09		7.76		8.48		2.15	

参考文献

- [1] MOYNIER F, VANCE D, FUJII T, et al. The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2017, 82(1): 543-600.
- [2] MARÉCHAL C, TÉLOUK P, ALBARÈDE F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 1999, 156: 251-73.
- [3] 郝春莉. 铜锌铁同位素示踪技术在生物和环境领域中的应用 [J]. *化学工程与装备*, 2016, (09): 262-4.
- [4] 张晓静, 胡清源, 朱风鹏. 电感耦合等离子体质谱在同位素分析中的研究进展 [J]. *分析试验室*, 2008, 27(S2): 389-94.
- [5] HOU Q-Q, ZHOU L, GAO S, et al. Use of Ga for mass bias correction for the accurate determination of copper isotope ratio in the NIST SRM 3114 Cu standard and geological samples by MC-ICPMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 31: 280-7.
- [6] LARNER F, REHKÄMPER M, COLES B J, et al. A new separation procedure for Cu prior to stable isotope analysis by MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(8): 1627-32.
- [7] LAZAROV M, HORN I. Matrix and energy effects during in-situ determination of Cu isotope ratios by ultraviolet-femtosecond laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 111: 64-73.
- [8] LV N, BAO Z, CHEN L, et al. Accurate determination of Cu isotope compositions in Cu-bearing minerals using microdrilling and MC-ICP-MS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2020, 457: 116414.
- [9] ASTM D8086-19 (2019) "Standard Test Method for Determination of Copper Isotopes in Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry". ASTM International.
- [10] Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1-4), 251-

273.

[11] Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., et al. (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1-2), 47-62.

[12] Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., et al. (2010) Stable copper isotopes: A novel tool to trace copper behavior in hydromorphic soils. *Soil Science Society of America Journal*, 74(1), 60-73.

[13] Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T., et al. (2013) Isotopic evidence of biogenic pyrite oxidation during weathering of shale. *Chemical Geology*, 362, 44-51.

[14] Liu, S.A., Huang, J., Liu, J., et al. (2015) Copper isotopic composition of the silicate Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 427, 95-103.

[15] Savage, P.S., Georg, R.B., Armytage, R.M.G., et al. (2015) Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation. *Geochemical Perspectives Letters*, 1(1), 53-64.

附件一 总结性报告

铜是人体必需的微量元素，但过量摄入会对健康造成危害。铜可通过饮水、食物、呼吸等途径进入人体，并在肝脏等器官中积累。虽然铜是必需营养元素，但过量的铜化合物具有毒性，可导致肝功能损伤和神经系统疾病。目前环境中铜的排放主要来自电子制造、冶炼工业和采矿业，电子废料和铜矿石中铜含量较高，这些工业过程引发的铜污染对环境和人体健康构成潜在威胁。因此，准确、快速地识别污染源并追踪其迁移路径，是土壤铜污染防治的关键问题。

为利用铜同位素技术精准识别土壤铜污染来源，亟需建立土壤和沉积物中高精度铜同位素测定的标准方法。随着污染防治向精准化、科学化、法制化方向发展，环境管理对监测技术的精准性提出了更高要求。开展土壤污染精准溯源，是污染责任认定、重金属源头防控及土壤安全利用的基础。传统的重金属溯源方法如多元统计模型等，往往需要大量样本，且难以对污染源贡献进行定量评估。相比之下，铜同位素示踪技术能够更准确地识别、定义和定量解析污染源，已成为目前最直接有效的污染溯源技术手段。然而，经检索，目前国内外尚未建立针对土壤及沉积物的铜同位素测定标准方法。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，本标准规定了土壤和沉积物中铜稳定同位素比值测定的单柱法前处理流程。方法原理为：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；采用水溶液进样方式，利用多接收电感耦

合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）测量不同铜同位素（如 ^{63}Cu 、 ^{65}Cu ）的离子流强度，以镍或锌为内标元素进行质量分馏校正，计算铜同位素比值（如 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ）。通过优化实验条件和质量控制措施，确保测定结果的准确性和可比性。本标准的制定旨在提高样品中铜的全流程化学回收率，规范测定体系，提升数据可靠性，为后续利用铜同位素进行土壤污染溯源研究提供技术支撑。

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 168-2020）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，筛选了中国地质调查局天津地质调查中心（华北地质科技创新中心）、中国科学院地球化学研究所、中国地质科学院矿产资源研究所、中国地质大学（武汉）、天津大学和长安大学共6家具备金属同位素测试条件的实验室，对本标准方法进行了验证。6家实验室分别对铜浓度含量不同的土壤样品和沉积物样品进行了6次重复测试，验证结果为本方法的准确性和适用性提供了可靠支撑。

附件二 修改说明

表附 1 意见汇总表

序号	意见	采纳情况	修改情况
1	增加术语和定义	采纳	标准文本中增加第三章术语和定义章节
2	试剂和材料章节中标准贮备溶液明确具体标准溶液	采纳	在试剂和材料同位素标准贮备溶液章节修改为可利用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
3	分离纯化后的回收率要求作为质量控制的手段之一放到质量控制章节	采纳	质量保证和控制章节增加了样品分离纯化回收率要求
4	本标准规定了铜同位素组成测定而不是同位素比值测定，相关表述需要修改	采纳	对全文中的表述进行了规范，统一表述为铜同位素组成测定
5	结果计算与表示章节规范计算顺序以及相关表述	采纳	调整了结果计算与表示章节的表述顺序，并统一“计算方法”修正为“计算”
6	规范铜同位素组成表述	采纳	全文统一将铜同位素组成表述为 $\delta^{65}\text{Cu}$
7	试剂和材料章节中溶液配置的表述需要优化	采纳	试剂和材料章节中涉及溶液配置均补充了“定容，混匀”等表述，并统一讲单位符号改为小写

表附 1 意见汇总表（续）

8	删除分离纯化后样品的离心操作	采纳	将分离纯化后待测样品的表述修改为“最后加入2 mL~3 mL硝酸溶液（6.7），待测。”删除了离心的操作，并同步在仪器与设备章节删除离心机相关表述
9	明确使用的阴离子树脂类型	采纳	将分离纯化过程使用的树脂明确为AGMP-1M阴离子树脂
10	质量保证和控制章节增加调谐的内容	采纳	MC-ICP-MS调谐是一个多参数、多步骤的系统性优化过程，文本中分离纯化就是调谐的一个过程之一。在质量保证和控制章节增加了对分离纯化回收率的要求，以及集体匹配的要求

附件三 验证报告

验证单位：中国地质大学（武汉）

土壤和沉积物铜同位素测定方法验证报告

项目名称：土壤中金属铜和锌同位素污染溯源监测能力提升

委托方(甲方)：广东省生态环境监测中心

受托方(乙方)：中国地质大学（武汉）

科技项目管理专用章
(武汉)

1. 实验室基本情况

中国地质大学（武汉）地质过程与成矿预测全国重点实验室依托地质学与资源工程两个国家级重点学科，紧密围绕地球科学前沿领域及国家矿产资源安全保障的战略需求，致力于开展创新性基础与应用基础研究，推动固体地球科学领域的理论突破与关键技术研发。实验室以服务国家矿产资源战略为导向，通过多学科交叉研究，致力于培育高水平科研团队与复合型创新人才，打造具有国际影响力的地球科学研究基地。其中，同位素地球化学分析新方法作为实验室的核心研究方向之一，配备了4台多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）及200平方米超净化学处理实验室，保障了国际领先的同位素分析设施。实验室自主研发了Ca、Mo、Zr、Cu、Zn、Fe等12种金属稳定同位素高精度分析方法，分析精度达国际先进水平（如 $\delta^{65}\text{Cu}$ 测定精度优于 $\pm 0.05\text{‰}$ ）。同位素分室连续两年荣获“湖北省高校最佳科研仪器服务机组”称号，累计为40余家国内外科研机构提供超万例高精度同位素数据，有力支撑了Nature等200余篇高水平论文的发表，为地球科学领域的研究提供了重要支撑。

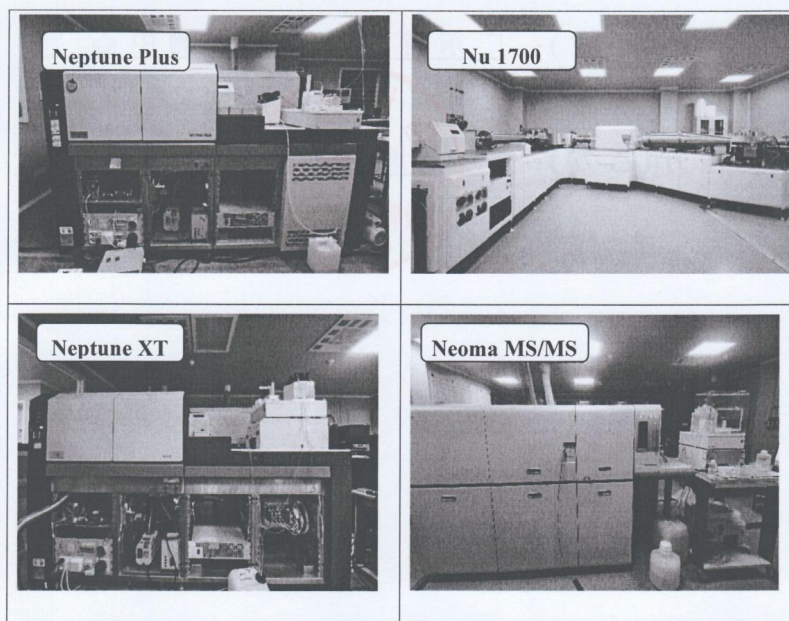


图1 中国地质大学（武汉）地质过程与成矿预测全国重点实验室拥有的各型多接收电

感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)

中国地质大学(武汉)地质过程与成矿预测全国重点实验室还拥有 200 平方米同位素超净化实验室,可以开展样品化学前处理,并拥有较为齐备的地质标样和标准物质,包括中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所(IGGE)生产的全套 GSR 系列岩石标样和全套 GSS 系列土壤标样、美国地质调查局(USGS)生产的全套岩石粉末标样、日本地质调查局(GSJ)生产的全套岩石粉末标样。上述条件为本项目的顺利实施提供了一流的实验分析条件。

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
李明	男	43	高级工程师	地球化学	20
郭京梁	男	41	教授	地球化学	18
罗涛	男	36	副研究员	地球化学	14
冯兰平	男	38	副研究员	地球化学	16

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)
MC-ICP-MS	Neptune XT	SN01310	Sample 锥+X 锥, 50V/ppm
MC-ICP-MS	Neptune Plus	SN01104N	Jet 锥+X 锥, 90V/ppm
亚沸蒸馏器	Saville DST-1000	525-1000-230	二次蒸馏后的酸试剂中 Cu、Zn 本底低于 10ppt
亚沸蒸馏器	Saville DST-4000	525-1000-230	二次蒸馏后的酸试剂中 Cu、Zn 本底低于 10ppt
防腐电热板	正红 DBF 系列	DBF-1	室温~220℃, ±0.3℃

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	上海国药, AR 优级纯, 500mL	Savillex ST-4000 二次亚沸蒸馏
盐酸	上海国药, AR 优级纯, 500mL	Savillex ST-4000 二次亚沸蒸馏
氢氟酸	上海国药, AR 优级纯, 500mL	Savillex ST-1000 二次亚沸蒸馏
双氧水	上海国药, 电子级 G5, 500mL	无

2. 实验样品

本次验证共计有 36 个验证样品, 包含: 标准样品 1-1~标准样品 1-6 (高浓度, 6 个), 标准样品 2-1~标准样品 2-6 (中浓度, 6 个), 标准样品 3-1~标准样品 3-6 (低浓度, 6 个), 实际样品 4-1~实际样品 4-6 (土壤, 6 个), 实际样品 5-1~实际样品 5-6 (土壤, 6 个), 实际样品 6-1~实际样品 6-6 (沉积物, 6 个)。

3. 分析步骤

3.1 实验器皿材料的清洗

实验过程中使用的移液枪头, 离心管等先用超纯水清洗 3 次, 然后用 5% HNO_3 浸泡 48 小时以上, 超纯水浸泡 24 小时以上, 最后再用超纯水清洗 2~3 次后装密封袋备用。

聚四氟乙烯材质的溶样杯 (或溶样弹) 的清洗流程如下:

1) 用棉花蘸取酒精擦拭溶样杯内外及盖子, 放入烧杯中, 然后用自来水冲洗, 再滴入洗洁精 (表面活性剂) 并加适量自来水搅拌, 最后盖上表面皿 240℃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, 最后用超纯水清洗三遍。

3) 加 1:1 盐酸搅拌, 240℃煮 8 小时以上, 然后用超纯水清洗三遍。

4) 加 1:1 硝酸并搅拌, 240℃煮 8 小时以上, 然后用超纯水清洗三遍。

5)加超纯水并搅拌, 240℃煮 8 小时以上, 然后用超纯水清洗三遍。

6)在杯子中加入 1~2 mL 1:1 硝酸(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。

准备开展实验前, 在杯子中加入 1~2 mL 2% 硝酸溶液(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。

3.2 样品溶解

本次验证方案制备方法: 称取一定质量的待测样品于消解罐中, 加入 3 mL 氢氟酸和 3 mL 浓硝酸, 密封后放置在微波消解仪上, 在 195℃下消解反应 1 h。消解结束后, 将溶样杯转移到电热板上, 开盖, 120℃完全蒸干。随后加入 1 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液溶解, 密封溶样杯, 放在电热板上, 120℃加热 12h, 冷却后, 开盖, 蒸干。再加入 0.5 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液溶解, 开盖, 放在电热板上, 120℃蒸干, 本步骤再重复 2 次。最后向蒸干后的溶样杯加入 1~2 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液溶解, 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、锌含量, 来调整称样量, 质量一般为 25 mg~350 mg。

3.3 化学分离

消解完成后, 需立即进行元素分离和纯化, 通常采用离子交换柱分离铜、锌元素, 去除共存元素干扰, 确保进入 MC-ICP-MS 的溶液纯净可靠。

超纯水冲洗树脂柱后, 填入约 1.8 mL 的阴离子交换树脂。依次用 15 mL 6M 盐酸溶液和 15 mL 超纯水分别清洗树脂, 再用 10 mL 0.5M 硝酸溶液和 10 mL 超纯水分别清洗树脂。

缓慢加入 2 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液平衡树脂。取试样加载于树脂柱, 用 6 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液淋洗杂质。缓慢加入 14 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液洗脱并接收, 用溶样杯收集洗脱液。

将装有洗脱液的溶样杯开盖放在于电热板上, 120℃加热完全蒸干。随后加入 0.5 mL 浓硝酸溶液溶解, 继续在 120℃的电热板上开盖蒸干, 重复本步骤 1 次。最后加入 2~3mL 2%硝酸溶液, 并 4000 r/min 离心 5 min, 收集上清液, 待测。

也
★
项目管
(武)

表 4 铜纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	6 mol/L HCl	15
洗柱	MQ-H ₂ O	15
洗柱	0.5 mol/L HNO ₃	10
洗柱	MQ-H ₂ O	10
平衡	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	2
上样	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	1
淋洗杂质	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	6
收集 Cu	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	14

3.4 Cu 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.4.1 测试仪器参数和仪器稳定性

样品的 Cu 同位素比值测试在中国地质大学（武汉）地质过程与成矿预测全国重点实验室利用 Neptune Plus 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)进行。Neptune Plus 配有 9 个法拉第电磁接收杯，测试样品 Cu 同位素过程中仪器参数详见表 5。样品采用湿法进样方式进行分析，进样流速设置为~50 μ L/min，每个数据点的采集积分时间为 4.19 秒。每次分析样品或标准前，均采用 2%硝酸清洗 100 秒，使 ⁶³Cu 背景信号降至~1mV 以下，以有效消除残留溶液带来的干扰及仪器的记忆效应。在低分辨率模式下，浓度为 0.2 μ g/mL 的铜标准溶液 NIST SRM 3114 Cu 中 ⁶⁵Cu 的信号强度约为 6V（Standard+X 锥）~12V（Jet+X 锥）。每个样品重复测定 3 次，每次测定包含 1 个循环。测试溶液中 Cu 的浓度为 0.2 μ g/mL，并加入浓度为 0.3 μ g/mL 的 NIST SRM 683 Zn 标准溶液作为内标进行仪器质量偏倚校正，采用 ⁶⁶Zn/⁶⁴Zn 同位素进行仪器质量歧视效应的在线校正，以保障 Cu 同位素比值测定结果的准确性。

表 5 Cu 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
冷却器流量/（L/min）	16
辅助气流量/（L/min）	~1.0

射频功率/(W)	1200
积分时间/(S)	4.19
进样速度/($\mu\text{L}/\text{min}$)	50
每组测量次数/(次)	45
测量组数/(组)	1

质
理
专
用
章
又

表 6 仪器接收器杯结构排列

接收器序号	接收质量数
L4	^{62}Ni
L2	^{63}Cu
L1	^{64}Zn
C (中心杯)	^{65}Cu
H1	^{66}Zn
H2	^{67}Zn
H4	^{68}Zn

3.4.2 铜同位素比值的计算与质量歧视校正

铜同位素比值用 $\delta^{65/63}\text{Cu}$ 表示，铜同位素比值的计算方法见式 1:

$$\delta^{65/63}\text{Cu} = \left[\frac{(R_{\text{Cu}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Cu}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中:

$\delta^{65/63}\text{Cu}$ ——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。

铜同位素比值计算方法:

同位素比值用 R_{Cu} 表示，同位素比值的计算方法见式 2:

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

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。

质量分馏因子的计算方法:

质量分馏因子用 β_{Cu} 表示，质量分馏因子的计算方法见式 3:

$$\beta_{\text{Cu}} = \beta_{\text{Zn}} = \ln[R_{\text{Zn}}/r_{\text{Zn}}] / \ln[^{66}\text{M}/^{64}\text{M}] \quad (3)$$

式中:

R_{Zn} ——已知锌同位素比值标准溶液中的同位素比值，无量纲；

R_{Zn} ——仪器测量的锌同位素比值，无量纲；

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

铜同位素比值结果：

样品中铜同位素比值结果用 $\delta^{65/63}Cu \pm 2SD$ 表示，保留到小数点后两位。

4. 测试结果

方法精密度和准确度测试数据

表 7 土壤和沉积物中 Cu 同位素验证数据

平行号		试样品					
		标准样品	标准样品	标准样品	实际样品	实际样品	实际样品
		1	2	3	1	2	3
$\delta^{65/63}Cu$ -NIST 976 平行测定结果	1	0.35	0.32	0.37	0.19	0.11	0.71
	2	0.33	0.29	0.36	0.14	0.14	0.66
	3	0.34	0.30	0.33	0.19	0.14	0.68
	4	0.38	0.30	0.37	0.16	0.12	0.70
	5	0.35	0.33	0.33	0.12	0.08	0.70
	6	0.34	0.34	0.35	0.16	0.08	0.69
平均值		0.35	0.31	0.35	0.16	0.11	0.69
标准偏差		0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
相对标准偏差 (%)		5.25	6.11	5.24	17.65	22.93	2.73

5. 其他需要说明的问题

实验指导方案中缺少 Ni 干扰校正步骤。Ni 是 Zn 的同量异位素干扰元素，因此，少量 Ni 的残留都可能导致 Zn 的同位素比值偏倚。尽管本次实验中经过分离的样品中未检测到显著的 Ni 干扰信号 (${}^{62}Ni$)，但是不排除将来高 Ni 含量的土壤样品中会有残留。建议将 Ni 干扰校正补进去，同时需要考虑 Ni 的干扰分

59

验证单位：天津大学

土壤和沉积物铜同位素测定方法验证报告

项目名称：土壤和沉积物中铜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)：天津大学



1. 实验室基本情况

项目依托单位为天津大学地球系统科学学院,项目依托单位拥有国际先进的百千级超净实验室,完全满足铜、锌同位素前处理所需。拥有两台用于高精度金属同位素分析的多接收电感耦合等离子体质谱仪(Nu Plasma III 和 Neptune Plus MC-ICP-MS),已经开展 Zn、Cu、Hg、Ga、Fe、Sr、Ca、Si、Mg、Li、B、Sb 等金属(非传统)稳定同位素分析;金属同位素前处理及测试所需的超纯水制备系统、电热板及蒸酸器等小型设备齐全,完全满足项目实施所需。实验室已成功测试土壤、岩石大气颗粒物、自然水体和沉积物等自然样品,精确度和准确度均达到或优于国际前沿水平。

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
陈玖斌	男	54	教授	地球化学	18
袁玮	女	36	副教授	地球化学	12
孟梅	女	38	副研究员	环境科学	14
蔡虹明	男	38	讲师	地球化学	12

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)
MC-ICP-MS	Neptune Plus	SN01238	200 ppb Cu 标准溶液: $^{63}\text{Cu}^+$ 信号强度稳定在 $\sim 3\text{ V}$;
离心机	Thermo Scientific ST16R	E311966	最大转速: 15200 rpm 最小转速: 300 rpm 最大转速时的最大相对离心力值: 25830xg
微波消解仪	CEM MARS Xpress	169510-22	40 位的高压转子;精度 $\pm 1^\circ\text{C}$

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	天津市江天化工 500mL GR	Savillex DST - 4000 PFA 亚沸蒸馏装置，二次蒸馏
盐酸	天津市江天化工 500mL GR	Savillex DST - 4000 PFA 亚沸蒸馏装置，二次蒸馏
氢氟酸	天津市江天化工 500mL GR	Savillex DST - 4000 PFA 亚沸蒸馏装置，一次蒸馏
过氧化氢	阿拉丁 500mL, Moligand™, 30 wt. % in H ₂ O	

2. 实验样品

标准物质 1-1, 标准物质 1-2, 标准物质 1-3, 标准物质 1-4, 标准物质 1-5, 标准物质 1-6, 标准物质 2-1, 标准物质 2-2, 标准物质 2-3, 标准物质 2-4, 标准物质 2-5, 标准物质 2-6, 标准物质 3-1, 标准物质 3-2, 标准物质 3-3, 标准物质 3-4, 标准物质 3-5, 标准物质 3-6, 实际样品 1-1, 实际样品 1-2, 实际样品 1-3, 实际样品 1-4, 实际样品 1-5, 实际样品 1-6, 实际样品 2-1, 实际样品 2-2, 实际样品 2-3, 实际样品 2-4, 实际样品 2-5, 实际样品 2-6, 实际样品 3-1, 实际样品 3-2, 实际样品 3-3, 实际样品 3-4, 实际样品 3-5, 实际样品 3-6。

3. 分析步骤

3.1 实验器皿材料的清洗

实验过程中使用的移液枪头，离心管等先用超纯水清洗 3 次，然后用 5% HNO₃ 浸泡 48 小时以上，超纯水浸泡 24 小时以上，最后再用超纯水清洗 3 次后装密封袋备用。

聚四氟乙烯材质的溶样杯（或溶样弹）的清洗流程如下：

1) 用棉花蘸取酒精擦拭溶样杯内外及盖子，放入烧杯中，然后用自来水冲洗，再滴入洗洁精（表面活性剂）并加适量自来水搅拌，最后盖上表面皿 240℃ 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，最后用超纯水清洗三遍。

3) 加 1:1 盐酸搅拌，240℃ 煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。

- 4)加 1:1 硝酸并搅拌，240℃煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。
- 5)加超纯水并搅拌，240℃煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。
- 6)在杯子中加入 2 mL 1:1 硝酸（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。

准备开展实验前，在杯子中加入 2 mL 2% 硝酸溶液（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。

3.2 样品溶解

本次验证方案制备方法：称取一定质量的待测样品于消解罐中，加入 3 mL 氢氟酸和 3 mL 浓硝酸，密封后放置在微波消解仪上，在 195℃下消解反应 1 h。消解结束后，将溶样杯转移到电热板上，开盖，120℃完全蒸干。随后加入 1 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液溶解，密封溶样杯，放在电热板上，120℃加热 12 h，冷却后，开盖，蒸干，再加入 0.5 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液溶解，开盖，放在电热板上，120℃蒸干，本步骤再重复 2 次。最后向蒸干后的溶样杯加入 2 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液溶解，静置 0.5 h，4000 r/min 离心 5 min。收集上清液，备用。

3.3 化学分离

消解完成后，需立即进行元素分离和纯化，通常采用离子交换柱分离铜元素，去除共存元素干扰，确保进入 MC-ICP-MS 的溶液纯净可靠。

超纯水冲洗树脂柱后，填入约 1.8 mL 的阴离子交换树脂。依次用 15 mL 6M 盐酸溶液和 15 mL 超纯水分别清洗树脂，再用 10 mL 0.5M 硝酸溶液和 10 mL 超纯水分别清洗树脂。

缓慢加入 2 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液平衡树脂。取试样加载于树脂柱，用 6 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液淋洗杂质。缓慢加入 14 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液洗脱并接收，用溶样杯收集洗脱液。

将装有洗脱液的溶样杯开盖放于电热板上，120℃加热完全蒸干。随后加入 0.5 mL 浓硝酸溶液溶解，继续在 120℃的电热板上开盖蒸干，重复本步骤 1 次。最后加入 3 mL 2%硝酸溶液，并 4000 r/min 离心 5 min，收集上清液，待测。

表 4 铜纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	6 mol/L HCl	15

洗柱	MQ-H ₂ O	15
洗柱	0.5 mol/L HNO ₃	10
洗柱	MQ-H ₂ O	10
平衡	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	2
上样	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	1
淋洗杂质	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	6
收集 Cu	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	14

3.4 Cu 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.4.1 测试仪器参数和仪器稳定性

样品的Cu同位素比值测试在多接收电感耦合等离子体质谱仪(Neptune Plus 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Cu同位素过程中仪器参数详见表5。样品采用湿法进样方式进行分析,进样流速设置为50 μL/min,每个数据点的采集积分时间为2.097秒。每次分析样品或标准前,均采用3%硝酸清洗,使⁶³Cu背景信号降至1 mV以下,以有效消除残留溶液带来的干扰及仪器的记忆效应。在低分辨率模式下,浓度为0.2 μg/mL的铜标准溶液中⁶³Cu的信号强度约为3.0V。内部监控标样为CAGS Cu。每个样品重复测定3次,每次测定包含1个循环。测试溶液中Cu的浓度为0.2 μg/mL,并加入浓度为0.2 μg/mL的NIST SRM 683 Zn标准溶液作为内标进行仪器质量偏倚校正,采用⁶⁶Zn/⁶⁴Zn同位素进行仪器质量歧视效应的在线校正,以保障Cu同位素比值测定结果的准确性。

表5 Cu同位素测试时的MC-ICP-MS仪器参数设置(参考值*)

仪器参数	设定条件
冷却器流量/(L/min)	16
辅助气流量/(L/min)	1
射频功率/(W)	1200
积分时间/(S)	2.097
进样速度/(μL/min)	50
每组测量次数/(次)	60
测量组数/(组)	1

表 6 仪器接收器杯结构排列

接收器序号	接收质量数
L3	^{63}Cu
L2	^{64}Zn
L1	^{65}Cu
C	^{66}Zn
H1	^{67}Zn
H2	^{68}Zn

3.4.2 铜同位素比值的计算与质量歧视校正

铜同位素比值用 $\delta^{65/63}\text{Cu}$ 表示，铜同位素比值的计算方法见式 1：

$$\delta^{65/63}\text{Cu} = \left[\frac{(R_{\text{Cu}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Cu}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中：

$\delta^{65/63}\text{Cu}$ ——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。

铜同位素比值计算方法：

同位素比值用 R_{Cu} 表示，同位素比值的计算方法见式 2：

$$R_{\text{Cu}} = r_{\text{Cu}} \left[\frac{^{65}\text{M}/^{63}\text{M}}{^{66}\text{M}/^{64}\text{M}} \right]^{\beta_{\text{Cu}}} \quad (2)$$

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。

质量分馏因子的计算方法：

质量分馏因子用 β_{Cu} 表示，质量分馏因子的计算方法见式 3：

$$\beta_{\text{Cu}} = \beta_{\text{Zn}} = \ln \left[\frac{R_{\text{Zn}}/r_{\text{Zn}}}{^{66}\text{M}/^{64}\text{M}} \right] / \ln \left[\frac{^{65}\text{M}/^{63}\text{M}}{^{66}\text{M}/^{64}\text{M}} \right] \quad (3)$$

式中：

R_{Zn} ——已知锌同位素比值标准溶液中的同位素比值，无量纲；

r_{Zn} ——仪器测量的锌同位素比值，无量纲；

$^{65}\text{M}/^{63}\text{M}$ ——锌-66 与锌-64 的相对原子质量比值，无量纲。

铜同位素比值结果：

样品中铜同位素比值结果用 $\delta^{65/63}\text{Cu} \pm 2SD$ 表示，保留到小数点后两位。

4. 测试结果

4.1 方法精密度和准确度测试数据

表 7 土壤和沉积物中 Cu 同位素分析测试数据

平行号		试样品					
		标准样品 1	标准样品 2	标准样品 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
$\delta^{65/63}\text{Cu}$ - NIST 976 平行测定 结果	1	0.31	0.22	0.45	0.23	0.11	0.72
	2	0.33	0.26	0.36	0.21	0.15	0.64
	3	0.32	0.25	0.38	0.22	0.15	0.65
	4	0.32	0.23	0.40	0.21	0.14	0.70
	5	0.32	0.21	0.37	0.24	0.12	0.64
	6	0.31	0.25	0.39	0.23	0.14	0.61
平均值		0.32	0.24	0.39	0.22	0.14	0.66
标准偏差		0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.04
相对标准偏差 (%)		2.36	8.31	8.14	5.42	12.17	6.28

5. 其他需要说明的问题

该方法采用氢氟酸-硝酸微波消解，适用于含硅酸盐的土壤和沉积物等难消解样品，通过离子交换柱有效分离出目标元素铜，可实现对土壤和沉积物中的铜同位素的测定。需要注意的是对于有机质含量高的土壤如黑土可能需要增加氧化步骤，并监控高有机质基质是否会对化学分离过程中产生影响。

验证单位：长安大学

土壤和沉积物铜同位素测定方法验证报告

项目名称：土壤中金属铜和锌同位素污染溯源监测能力提升

委托方(甲方)：广东省生态环境监测中心

受托方(乙方)：长安大学



1. 实验室基本情况

本实验室专注于金属稳定同位素的紧密分析，研究对象涵盖沉积物、岩石、河流水体等关键圈层，涉及 Li、Mg、Ba 等多种元素分析，具备样品消解、分离纯化以及质谱测试的全流程能力。实验室拥有完整配套的实验平台与系列先进的专业仪器，可高效完成样品的精确消解、化学分离、纯化与高精度分析测定。除核心分析设备多接收器电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS，型号 Nu Plasma 3D）及高分辨质谱仪外，实验室还配备了涵盖元素与同位素成分、微观结构与形貌分析的多种大型仪器，主要包括：

化学成分与同位素分析设备：日本株式会社 8100 型电子探针（EPMA）、美国热电 X7-J 型与安捷伦 7700X 型电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）、美国热电 6300 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-AES）、日本岛津 1800 型 X 荧光光谱仪（XRF）、赛默飞世尔 253 Plus 型气体同位素质谱仪。

原位微区与结构分析设备：美国 Photomachine Analyte*excite 激光剥蚀进样系统、美国 FEI QUANTA650 环境扫描电子显微镜、法国 HORIBA JOBIN YVON 激光拉曼光谱仪、日本岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪、日本基恩士 VHX1000 型超景深显微成像系统。

样品处理与前处理设备：莱卡高级偏光显微镜、英国 Linkam TMS600 冷热台与 900 型高温热台、德国莱驰 RS200 型震动盘式研磨仪和 BB200 颚式破碎机、美国 DAGE-MTI LSC70 型红外显微镜等。

此外，实验室具有高级别的超净实验环境，并配备专业的实验试剂纯化系统，确保从样品制备到仪器分析的全过程背景洁净、数据准确可靠。上述完备的硬件设施与严格的质控体系，共同构成了支撑元素地球化学与金属稳定同位素前沿研究的技术平台，可满足铜、锌同位素分析测试的需要。

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
赵志琦	男	54	教授	地球化学	22
张俊文	男	36	副教授	环境科学与工程	7
苟龙飞	男	38	副教授	地球化学	5
贺美丽	女	27	博士	地质学	5

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）
多接受电感耦合等离子体质谱仪	Nu Plasma 3D	5000043	计量校准合格，灵敏度良好
离心机	TG16.5	2020123826	计量校准合格 最高转速：16600r/min 精度达标
超纯水机	F1NB63635	0026371948	计量校准合格 出水电阻率：18.2MΩ 纯度符合要求
酸纯化器	Saville DST-4000	10073-4V12043	计量校准合格；可实现硝酸、 盐酸、氢氟酸蒸馏，复合痕 量分析要求。
电热板	LabTech		计量校准合格，耐酸耐腐蚀
微波消解仪	Ultra CLAVE		计量校准合格，额定功率 3100W、微波输出功率 1800W，运行稳定

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	国药集团化学试剂有限公司、优级纯 500ml	两次亚沸蒸馏纯化
硝酸	国药集团化学试剂有限公司、优级纯 500ml	两次亚沸蒸馏纯化
氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司、优级纯 500ml	两次亚沸蒸馏纯化
过氧化氢	赛默飞世尔科技（中国）有限公司 500ml	
阴离子交换树脂	Bio-Rad Laboratories, Inc. 500g	

2. 实验样品

序号	样品编号	序号	样品编号
1	标准样品 1-1 (高浓度)	19	实际样品 4-1 (土壤)
2	标准样品 1-2 (高浓度)	20	实际样品 4-2 (土壤)
3	标准样品 1-3 (高浓度)	21	实际样品 4-3 (土壤)
4	标准样品 1-4 (高浓度)	22	实际样品 4-4 (土壤)
5	标准样品 1-5 (高浓度)	23	实际样品 4-5 (土壤)
6	标准样品 1-6 (高浓度)	24	实际样品 4-6 (土壤)
7	标准样品 2-1 (中浓度)	25	实际样品 5-1 (土壤)
8	标准样品 2-2 (中浓度)	26	实际样品 5-2 (土壤)
9	标准样品 2-3 (中浓度)	27	实际样品 5-3 (土壤)
10	标准样品 2-4 (中浓度)	28	实际样品 5-4 (土壤)
11	标准样品 2-5 (中浓度)	29	实际样品 5-5 (土壤)
12	标准样品 2-6 (中浓度)	30	实际样品 5-6 (土壤)
13	标准样品 3-1 (低浓度)	31	实际样品 6-1 (沉积物)
14	标准样品 3-2 (低浓度)	32	实际样品 6-2 (沉积物)
15	标准样品 3-3 (低浓度)	33	实际样品 6-3 (沉积物)
16	标准样品 3-4 (低浓度)	34	实际样品 6-4 (沉积物)
17	标准样品 3-5 (低浓度)	35	实际样品 6-5 (沉积物)
18	标准样品 3-6 (低浓度)	36	实际样品 6-6 (沉积物)

3. 分析步骤

3.1 实验器皿材料的清洗

实验过程中使用的移液枪头，离心管等先用超纯水清洗 3 次，然后用 5% HNO_3 浸泡 48 小时以上，超纯水浸泡 24 小时以上，最后再用超纯水清洗 2~3 次后装密封袋备用。

聚四氟乙烯材质的溶样杯（或溶样弹）的清洗流程如下：

1) 用棉花蘸取酒精擦拭溶样杯内外及盖子，放入烧杯中，然后用自来水冲洗，再滴入洗洁精（表面活性剂）并加适量自来水搅拌，最后盖上表面皿 240℃ 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，最后用超纯水清洗三遍。

3) 加 1:1 盐酸搅拌，240℃ 煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。

4) 加 1:1 硝酸并搅拌，240℃ 煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。

5) 加超纯水并搅拌，240℃ 煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。

6) 在杯子中加入 1~2 mL 1:1 硝酸（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。

准备开展实验前，在杯子中加入 1~2 mL 2% 硝酸溶液（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。

3.2 样品溶解

本次验证方案制备方法：称取一定质量的待测样品于消解罐中，加入 3 mL 氢氟酸和 3 mL 浓硝酸，密封后放置在微波消解仪上，在 195℃ 下消解反应 1 h。消解结束后，将溶样杯转移到电热板上，开盖，120℃ 完全蒸干。随后加入 1 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液溶解，密封溶样杯，放在电热板上，120℃ 加热 12h，冷却后，开盖，蒸干。再加入 0.5 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液溶解，开盖，放在电热板上，120℃ 蒸干，本步骤再重复 2 次。最后向蒸干后的溶样杯加入 1~2 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液溶解，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、锌含量，来调整称样量，质量一般为 25 mg~350 mg。

3.3 化学分离

消解完成后，需立即进行元素分离和纯化，通常采用离子交换柱分离铜、锌元素，去除共存元素干扰，确保进入 MC-ICP-MS 的溶液纯净可靠。

超纯水冲洗树脂柱后，填入约 1.8 mL 的阴离子交换树脂。依次用 15 mL 6M 盐酸溶液

和 15 mL 超纯水分别清洗树脂，再用 10 mL 0.5M 硝酸溶液和 10 mL 超纯水分别清洗树脂。

缓慢加入 2 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液平衡树脂。取试样加载于树脂柱，用 6 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液淋洗杂质。缓慢加入 14 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液洗脱并接收，用溶样杯收集洗脱液。

将装有洗脱液的溶样杯开盖放在于电热板上，120℃加热完全蒸干。随后加入 0.5 mL 浓硝酸溶液溶解，继续在 120℃的电热板上开盖蒸干，重复本步骤 1 次。最后加入 2~3mL 2% 硝酸溶液，并 4000 r/min 离心 5 min，收集上清液，待测。

表 4 铜纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	6 mol/L HCl	15
洗柱	MQ-H ₂ O	15
洗柱	0.5 mol/L HNO ₃	10
洗柱	MQ-H ₂ O	10
平衡	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	2
上样	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	0.4+0.6
淋洗杂质	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	6
收集 Cu	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	14

3.4 Cu 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.4.1 测试仪器参数和仪器稳定性

样品的 Cu 同位素比值测试在多接收电感耦合等离子体质谱仪（Nu Instruments MC-ICP-MS）进行。Nu Instruments MC-ICP-MS 配有 16 个法拉第电磁接收杯，测试样品 Cu 同位素过程中仪器参数详见表 5。样品采用湿法进样方式进行分析，进样流速设置为 100 μL/min，每个数据点的采集积分时间为 5 秒。每次分析样品或标准前，均采用 2%硝酸清洗 100 秒，使中心杯背景信号降至 1mV 以下，以有效消除残留溶液带来的干扰及仪器的记忆效应。在低分辨率模式下，浓度为 0.2μg/mL 的铜标准溶液中 ⁶⁵Cu 的信号强度约为 10.0V。每个样品重复测定 3 次，每次测定包含 85 个循环。仪器引起的质量歧视效应通过样品-标准间差法进行校正，确保 Cu 同位素比值测定结果的准确性。测试过程中加入重复样以及国际

标样，进行质控，用以监控和校正仪器漂移。

表 5 Cu 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
冷却器流量/ (L/min)	14
辅助气流量/ (L/min)	0.80
射频功率/ (W)	1300
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)	3

表 6 仪器接收器杯结构排列

接收器序号	接收质量数
Low5	⁴² Ni
Low4	⁶³ Cu
Low2	⁶⁴ Zn
C (中心杯)	⁶⁵ Cu
High2	⁶⁶ Zn
High4	⁶⁷ Zn
High6	⁶⁸ Zn

3.4.2 铜同位素比值的计算与质量歧视校正

铜同位素比值用 $\delta^{65/63}\text{Cu}$ 表示，铜同位素比值的计算方法见式 1：

$$\delta^{65/63}\text{Cu} = \left[\frac{(R_{\text{Cu}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Cu}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \tag{1}$$

式中：

$\delta^{65/63}\text{Cu}$ ——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。

铜同位素比值计算方法：

同位素比值用 R_{Cu} 表示，同位素比值的计算方法见式 2：

$$R_{\text{Cu}} = r_{\text{Cu}} \left[{}^{65}\text{M} / {}^{63}\text{M} \right]^{\beta_{\text{Cu}}} \tag{2}$$

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；
 $^{63}M/^{64}M$ ——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。

质量分馏因子的计算方法：
质量分馏因子用 β_{Cu} 表示，质量分馏因子的计算方法见式 3：

$$\beta_{Cu}=\beta_{Zn}=\ln[R_{Zn}/r_{Zn}]/\ln[^{66}M/^{64}M] \tag{3}$$

式中：
 R_{Zn} ——已知锌同位素比值标准溶液中的同位素比值，无量纲；
 r_{Zn} ——仪器测量的锌同位素比值，无量纲；
 $^{66}M/^{64}M$ ——锌-66 与锌-64 的相对原子质量比值，无量纲。

铜同位素比值结果：
样品中铜同位素比值结果用 $\delta^{63/65}Cu\pm 2SD$ 表示，保留到小数点后两位。

4. 测试结果

4.1 方法精密度及准确度测试结果

表 7 土壤和沉积物中 Cu 同位素验证数据

平行号		试样品					
		标准样品 1	标准样品 2	标准样品 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
$\delta^{63/65}Cu$ - NIST 976 平行测定 结果	1	0.33	0.23	0.40	0.17	0.11	0.72
	2	0.33	0.26	0.42	0.21	0.19	0.74
	3	0.26	0.27	0.40	0.27	0.14	0.74
	4	0.30	0.27	0.48	0.23	0.19	0.70
	5	0.31	0.31	0.46	0.18	0.11	0.76
	6	0.30	0.25	0.41	0.24	0.13	0.83
平均值		0.31	0.27	0.43	0.22	0.15	0.75
标准偏差		0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05
相对标准偏差 (%)		8.24	10.01	8.14	17.61	24.94	6.03

5. 其他需要说明的问题

5.1 测试中的异常或意外情况

本次验证过程中无异常或意外情况。

5.2 对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议

对于有机质含量较高的样品，需特别关注有机质去除的充分性。在化学分离过程中，建议采用分批次上样的方式：可先将样品溶解于 0.4 mL 溶液上样，随后再以 0.6 mL 酸进行淋洗并再次上样。该方法有助于使样品更集中地吸附于树脂，提升分离效率。

验证单位：中国地质调查局天津地质调查中心（华北地质科技创新中心）

土壤和沉积物铜同位素测定方法验证报告

项目名称：土壤和沉积物中铜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)：中国地质调查局天津地质调查中心
(华北地质科技创新中心)



本调查中心

1. 实验室基本情况

天津地质调查中心实验测试室成立于1962年,是中国地质调查局在华北地区地质矿产检测鉴定的权威机构。2006年获国土资源部华北矿产资源监督检测中心资质,2009年通过国家资质认定。主要任务是承担华北地区地质调查和研究工作中的岩石矿物化学分析、地质年代学测定、岩矿鉴定等工作,并针对测试工作中的疑难问题,积极组织新技术、新方法研究和科技攻关,同时不断开展国际合作与交流,为地质调查和科研提供技术支撑。

经过60余年的发展,实验测试室不仅为本中心的地质矿产研究、国土资源大调查、科研工作提供了大量准确的测试数据及信息,还向全国高校、科研单位、冶金、有色、环保、商检、海关、工矿企业等行业,提供了大量的技术服务,有良好的社会信誉。长期以来,实验测试室在完成相关分析测试工作的同时还大力开展疑难样品和疑难项目的测试研究,开发研究测试新技术、新方法,研制各类地质实验检测标准物质,取得了突出的成就,在华北乃至全国同行中都具有良好的社会信誉和较高的知名度。

实验测试室现有使用面积3200平方米,配备了国际一流的各类实验检测设备:激光烧蚀多接收器等离子质谱仪、热表面电离质谱仪、ELEMENT XR高分辨率电感耦合等离子体质谱仪、电感耦合等离子质谱仪、X射线荧光光谱仪、电子探针、扫描电镜、原子吸收分光光度计、原子荧光光度计、紫外可见分光光度计、气相色谱、多元素分析仪等进口大型分析仪器和国产配套仪器设备60余台套,固定资产折合人民币3600万元,为测试数据的准确可靠提供了硬件保证。

本实验室配备有多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS,型号为Neptune, Thermo Fisher),拥有200多平米的高级别的超净实验室以及相应的实验试剂纯化系统。上述仪器以及超净实验室可满足Cu-Zn同位素分析测试的需要。

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
刘文刚	男	37	高级工程师	环境科学	11年
吴磊	男	43	高级工程师	化学	20年
周红英	女	59	正高级工程师	地球化学	38年
张永清	女	43	正高级工程师	地球化学	17年
张楠	男	44	正高级工程师	分析化学	18年
曾江萍	女	42	正高级工程师	分析化学	17年

毕君辉	女	37	高级工程师	地球化学	6 年
涂家润	男	39	高级工程师	分析化学	11 年
张健	男	43	正高级工程师	地质学	17 年
郭虎	男	51	高级工程师	地球化学	21 年
郝爽	男	43	高级工程师	地球化学	18 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	01045N	0.2 $\mu\text{g/mL}$ 的铜溶液中 ^{63}Cu 的 信号强度约为 2.7V
台式高速离心机	Cenlee16K	202312	最高转速 16600r/min
微波消解仪	CEM MARS 6 Classic	910980	温度控制 $\pm 1^\circ\text{C}$

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	天津市风船化学试剂科技有限公司; MOS 级	Savillex DST-1000 亚沸蒸馏 纯化 2 次
硝酸	天津市风船化学试剂科技有限公司; MOS 级	Savillex DST-1000 亚沸蒸馏 纯化 2 次
氢氟酸	天津市风船化学试剂科技有限公司; MOS 级	Savillex DST-1000 亚沸蒸馏 纯化 2 次

2. 实验样品

标准物质 1-1, 标准物质 1-2, 标准物质 1-3, 标准物质 1-4, 标准物质 1-5, 标准物质 1-6; 标准物质 2-1, 标准物质 2-2, 标准物质 2-3, 标准物质 2-4, 标准物质 2-5, 标准物质 2-6; 标准物质 3-1, 标准物质 3-2, 标准物质 3-3, 标准物质 3-4, 标准物质 3-5, 标准物质 3-6; 实际物质 1-1, 实际物质 1-2, 实际物质 1-3, 实际物质 1-4, 实际物质 1-5, 实际物质

1-6: 实际物质 2-1, 实际物质 2-2, 实际物质 2-3, 实际物质 2-4, 实际物质 2-5, 实际物质 2-6; 实际物质 3-1, 实际物质 3-2, 实际物质 3-3, 实际物质 3-4, 实际物质 3-5, 实际物质 3-6。

3. 分析步骤

3.1 实验器皿材料的清洗

实验过程中使用的移液枪头, 离心管等先用超纯水清洗 3 次, 然后用 5% HNO_3 浸泡 48 小时以上, 超纯水浸泡 24 小时以上, 最后再用超纯水清洗 2~3 次后装密封袋备用。

聚四氟乙烯材质的溶样杯(或溶样罐)的清洗流程如下:

1) 用棉花蘸取酒精擦拭溶样杯内外及盖子, 放入烧杯中, 然后用自来水冲洗, 再滴入洗洁精(表面活性剂)并加适量自来水搅拌, 最后盖上表面皿 240℃ 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, 最后用超纯水清洗三遍。

3) 加 1:1 盐酸搅拌, 240℃ 煮 8 小时以上, 然后用超纯水清洗三遍。

4) 加 1:1 硝酸并搅拌, 240℃ 煮 8 小时以上, 然后用超纯水清洗三遍。

5) 加超纯水并搅拌, 240℃ 煮 8 小时以上, 然后用超纯水清洗三遍。

6) 在杯子中加入 1~2 mL 1:1 硝酸(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。

准备开展实验前, 在杯子中加入 1~2 mL 2% 硝酸溶液(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。

3.2 样品溶解

本次验证方案制备方法: 称取一定质量的待测样品于消解罐中, 加入 3 mL 氢氟酸和 3 mL 浓硝酸, 密封后放置在微波消解仪上, 在 195℃ 下消解反应 1 h。消解结束后, 将溶样杯转移到电热板上, 开盖, 120℃ 完全蒸干。随后加入 1 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液溶解, 密封溶样杯, 放在电热板上, 120℃ 加热 12h, 冷却后, 开盖, 蒸干。再加入 0.5 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液溶解, 开盖, 放在电热板上, 120℃ 蒸干, 本步骤再重复 2 次。最后向蒸干后的溶样杯加入 1~2 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液溶解, 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、锌含量, 来调整称样量, 质量一般为 25 mg~350 mg。

3.3 化学分离

消解完成后,需立即进行元素分离和纯化,通常采用离子交换柱分离铜、锌元素,去除共存元素干扰,确保进入 MC-ICP-MS 的溶液纯净可靠。

超纯水冲洗树脂柱后,填入约 1.8 mL 的阴离子交换树脂。依次用 15 mL 6M 盐酸溶液和 15 mL 超纯水分别清洗树脂,再用 10 mL 0.5M 硝酸溶液和 10 mL 超纯水分别清洗树脂。

缓慢加入 2 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液平衡树脂。取试样加载于树脂柱,用 6 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液淋洗杂质。缓慢加入 14 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液洗脱并接收,用溶样杯收集洗脱液。

将装有洗脱液的溶样杯开盖放在于电热板上,120℃加热完全蒸干。随后加入 0.5 mL 浓硝酸溶液溶解,继续在 120℃的电热板上开盖蒸干,重复本步骤 1 次。最后加入 2~3mL 2%硝酸溶液,并 4000 r/min 离心 5 min,收集上清液,待测。

表 4 铜纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	6 mol/L HCl	15
洗柱	MQ-H ₂ O	15
洗柱	0.5 mol/L HNO ₃	10
洗柱	MQ-H ₂ O	10
平衡	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	2
上样	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	1
淋洗杂质	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	6
收集 Cu	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	14

3.4 Cu 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.4.1 测试仪器参数和仪器稳定性

样品的 Cu 同位素比值测试在多接收电感耦合等离子体质谱仪 (Neptune MC-ICP-MS) 进行。Neptune 型 MC-ICP-MS 配有 9 个法拉第电磁接收杯,测试样品 Cu 同位素过程中仪器参数详见表 5 和表 6。样品采用湿法进样方式进行分析,进样流速设置为 50 μ L/min,每个数据点的采集积分时间为 2 秒。每次分析样品或标准前,均采用 3%硝酸清洗 100 秒,使中

心杯背景信号降至 1mV 以下, 以有效消除残留溶液带来的干扰及仪器的记忆效应。在低分辨率模式下, 浓度为 0.2 μg/mL 的铜标准溶液中 ^{63}Cu 的信号强度约为 2.7V。每个样品重复测定 3 次, 每次测定包含 1 个循环。测试溶液中 Cu 的浓度为 0.2 μg/mL, 并加入浓度为 0.2 μg/mL 的 NIST SRM 683 Zn 标准溶液作为内标进行仪器质量偏移校正, 采用 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 同位素进行仪器质量歧视效应的在线校正, 以保障 Cu 同位素比值测定结果的准确性。

表 5 Cu 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
冷却器流量/(L/min)	16
辅助气流量/(L/min)	0.85
射频功率/(W)	1180
积分时间/(s)	2
进样速度/(μL/min)	50
每组测量次数/(次)	60
测量组数/(组)	1

表 6 仪器接收器杯结构排列

接收器序号	接收质量数
Low3	^{63}Cu
Low2	^{64}Zn
Low1	^{65}Cu
C	^{66}Zn
High1	^{67}Zn
High2	^{68}Zn
High4	^{70}Zn

3.4.2 铜同位素比值的计算与质量歧视校正

铜同位素比值用 $\delta^{65/63}\text{Cu}$ 表示, 铜同位素比值的计算方法见式 1:

$$\delta^{65/63}\text{Cu} = \left[\frac{(R_{\text{Cu}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Cu}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中:

$\delta^{65/63}\text{Cu}$ ——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。

铜同位素比值计算方法:

同位素比值用 R_{Cu} 表示, 同位素比值的计算方法见式 2:

$$R_{Cu} = r_{Cu} \left[\frac{^{65}M}{^{63}M} \right]^{\beta_{Cu}} \quad (2)$$

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;

$^{65}M/^{63}M$ ——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。

质量分馏因子的计算方法:

质量分馏因子用 β_{Cu} 表示, 质量分馏因子的计算方法见式 3:

$$\beta_{Cu} = \beta_{Zn} = \ln[R_{Zn}/r_{Zn}] / \ln[^{66}M/^{64}M] \quad (3)$$

式中:

R_{Zn} ——已知锌同位素比值标准溶液中的同位素比值, 无量纲;

r_{Zn} ——仪器测量的锌同位素比值, 无量纲;

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

铜同位素比值结果:

样品中铜同位素比值结果用 $\delta^{65/63}Cu \pm 2SD$ 表示, 保留到小数点后两位。

4. 测试结果

表 7 土壤和沉积物中 Cu 同位素分析方法验证结果

平行号		试样品					
		标准样品 1	标准样品 2	标准样品 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
$\delta^{65/63}Cu$ -NIST 976 平行测定 结果	1	0.34	0.20	0.47	0.26	0.13	0.75
	2	0.29	0.23	0.34	0.22	0.16	0.68
	3	0.33	0.24	0.41	0.25	0.16	0.78
	4	0.30	0.22	0.39	0.20	0.15	0.73
	5	0.31	0.19	0.35	0.23	0.10	0.80
	6	0.35	0.24	0.42	0.27	0.17	0.81
平均值		0.32	0.22	0.40	0.24	0.15	0.76
标准偏差		0.02	0.02	0.05	0.03	0.03	0.05
相对标准偏差 (%)		7.40	9.53	12.11	11.07	17.85	6.43

5. 其他需要说明的问题

本方法对于土壤和沉积物样品采用了微波消解的方式消解样品,可有效消除有机质的干扰。由于沉积物或者土壤样品中有机质含量普遍偏高,针对有机质含量较高的样品应重点关注有机质的去除情况,有机质的有效及样品的完全消解去除是该类样品消解的难点。

中国材料创新网

验证单位：中国科学院地球化学研究所

土壤和沉积物铜同位素测定方法验证报告

项目名称：土壤和沉积物中铜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）：中国科学院地球化学研究所



1. 实验室基本情况

本实验室长期专注于金属稳定同位素的精密分析，覆盖铜、锌、镁、铁、镉、铅等多种元素，研究对象涉及岩石、土壤、大气沉降物和河流水体等关键圈层。经过近十年的建设，已形成一支经验成熟的专业团队，具备从样品制备、化学前处理到高精度质谱测试的全流程链条。实验室累计发表论文五十余篇，发表于 EST、GCA、WR、JAAS 等期刊，并建立了多套标准化分析方法，能够根据不同样品类型、含量范围与项目需求提供稳健、可复现的技术解决方案。硬件方面，实验室现有的仪器平台能够全面覆盖稳定同位素与元素地球化学研究的核心需求。前处理区域包括约 100 m² 的超净实验室，配套金属稳定同位素测试平台，主要包括多接收电感耦合等离子体质谱仪（Neptune Plus）和 ICP-OES（Varian），可满足从痕量到高含量样品的比值测定与元素分析。土壤矿物学分析平台配备 XRD 等关键仪器，用于矿物组成与结构表征；课题组自建的小型设备体系（微波消解仪、离心机、超纯水机、便携式 XRF 等）则支持多场景样品处理、快速筛查及野外原位测试。整体平台构成了覆盖样品前处理、精密计量和矿物结构解析的完整体系，为科研项目提供稳定、可靠的硬件保障。依托上述平台，实验室能够开展金属同位素组成分析、全化学测定、常微量元素测试和矿物结构表征等关键工作。通过持续获取高质量、可信赖的地球化学数据，我们旨在深化对地质过程的机制理解，服务资源环境系统的评估与管理，并推动地球表层过程研究的持续发展。

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
刘承帅	男	47	研究员	环境地球化学	15
孙静	女	38	研究员	环境地球化学	6
李社红	男	52	研究员	地球化学	23
宁增平	男	45	研究员	地球化学	16
刘意章	男	39	副研究员	环境科学	8
程红光	男	44	副研究员	环境地球化学	16

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	Thermo Fisher Neptune Plus	SN01282 N	计量校准合格, 灵敏度良好
微波消解仪	PreeKem M6	24012111120	计量校准合格, 额定功率 3200W、微波输出功率 1800W, 运行稳定
离心机	Eppendorf, 5430	SN 5427KM931830	计量校准合格, 17500rpm 转速精度达标
超纯水机	ELGA Chours I Comple, PC120COBPM1	CRS00009967	计量校准合格, 出水电阻率 18.2MΩ, 纯度符合要求
天平	MettlerTol, XSR205DU	C131296105	计量校准合格, 最大量程 220g、最小量程 0.1mg, 工作温度范围 +10°C/+30°C, 称量精度满足实验需求
酸纯化器	Savillelex DST-1000	163007004-2 400699-000161	计量校准合格;可实现硝酸、盐酸、氢氟酸蒸馏, 蒸馏速度 0.8 升/24 小时, 水馏速度 1 升/24 小时;纯化后试剂纯度达 10PPT 级, 满足痕量分析实验要求
加热板	LabTech EH20AF	2V2620	计量校准合格;工作时温度波动不超过±2°C;耐酸耐腐蚀

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	昆山金城试剂有限公司、工艺超纯 500ml	Savillex 酸纯化器 两次亚沸蒸馏纯化
硝酸	国药集团化学试剂有限公司、工艺超纯 500ml	Savillex 酸纯化器 两次亚沸蒸馏纯化
氢氟酸	国药集团化学试剂有限公司、优级纯 500ml	Savillex 酸纯化器 两次亚沸蒸馏纯化
30%过氧化氢	赛默飞世尔科技（中国）有限公司、电子级 500ml	
阴离子交换树脂	Bio-Rad Laboratories, Inc. 500g	

2. 实验样品

序号	样品编号	监测项目	保存方式	样品数量（瓶）
1	标准样品 1-1（高浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
2	标准样品 1-2（高浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
3	标准样品 1-3（高浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
4	标准样品 1-4（高浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
5	标准样品 1-5（高浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
6	标准样品 1-6（高浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
7	标准样品 2-1（中浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
8	标准样品 2-2（中浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
9	标准样品 2-3（中浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
10	标准样品 2-4（中浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
11	标准样品 2-5（中浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
12	标准样品 2-6（中浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
13	标准样品 3-1（低浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
14	标准样品 3-2（低浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
15	标准样品 3-3（低浓度）	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1

16	标准样品 3-4 (低浓度)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
17	标准样品 3-5 (低浓度)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
18	标准样品 3-6 (低浓度)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
19	实际样品 4-1 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
20	实际样品 4-2 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
21	实际样品 4-3 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
22	实际样品 4-4 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
23	实际样品 4-5 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
24	实际样品 4-6 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
25	实际样品 5-1 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
26	实际样品 5-2 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
27	实际样品 5-3 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
28	实际样品 5-4 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
29	实际样品 5-5 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
30	实际样品 5-6 (土壤)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
31	实际样品 6-1 (沉积物)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
32	实际样品 6-2 (沉积物)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
33	实际样品 6-3 (沉积物)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
34	实际样品 6-4 (沉积物)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
35	实际样品 6-5 (沉积物)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1
36	实际样品 6-6 (沉积物)	<input type="checkbox"/> 有机 <input checked="" type="checkbox"/> 无机	<input checked="" type="checkbox"/> 常温 <input type="checkbox"/> 低温 <input type="checkbox"/> 避光	1

3. 分析步骤

3.1 实验器皿材料的清洗

实验过程中使用的移液枪头，离心管等先用超纯水清洗 3 次，然后用 5% HNO₃ 浸泡 48 小时以上，超纯水浸泡 24 小时以上，最后再用超纯水清洗 2~3 次后装密封袋备用。

聚四氟乙烯材质的溶样杯（或溶样弹）的清洗流程如下：

1) 用棉花蘸取酒精擦拭溶样杯内外及盖子，放入烧杯中，然后用自来水冲洗，再滴入洗洁精（表面活性剂）并加适量自来水搅拌，最后盖上表面皿 240℃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，最后用超纯水清洗三遍。

3) 加 1:1 盐酸搅拌，240°C 煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。

4) 加 1:1 硝酸并搅拌，240°C 煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。

5) 加超纯水并搅拌，240°C 煮 8 小时以上，然后用超纯水清洗三遍。

6) 在杯子中加入 1~2 mL 1:1 硝酸（使用二次蒸馏后的 HNO_3 配制），电热板上 120°C 回流 8 小时以上，然后用超纯水清洗干净。

准备开展实验前，在杯子中加入 1~2 mL 2% 硝酸溶液（使用二次蒸馏后的 HNO_3 配制），电热板上 120°C 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。

3.2 样品溶解

本次验证方案制备方法：称取一定质量的待测样品于消解罐中，加入 3 mL 氢氟酸和 3 mL 浓硝酸，密封后放置在微波消解仪上，在 195°C 下消解反应 1 h。消解结束后，将溶样杯转移到电热板上，开盖，120°C 完全蒸干。随后加入 1 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液溶解，密封溶样杯，放在电热板上，120°C 加热 12h，冷却后，开盖，蒸干。再加入 0.5 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液溶解，开盖，放在电热板上，120°C 蒸干，本步骤再重复 2 次。最后向蒸干后的溶样杯加入 1~2 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液溶解，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、锌含量，来调整称样量，质量一般为 25 mg~350 mg。

3.3 化学分离

消解完成后，需立即进行元素分离和纯化，通常采用离子交换柱分离铜、锌元素，去除共存元素干扰，确保进入 MC-ICP-MS 的溶液纯净可靠。

超纯水冲洗树脂柱后，填入约 1.8 mL 的阴离子交换树脂。依次用 15 mL 6M 盐酸溶液和 15 mL 超纯水分别清洗树脂，再用 10 mL 0.5M 硝酸溶液和 10 mL 超纯水分别清洗树脂。

缓慢加入 2 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液平衡树脂。取试样加载于树脂柱，用 6 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液淋洗杂质。缓慢加入 14 mL 8M 盐酸-0.03% 过氧化氢溶液洗脱并接收，用溶样杯收集洗脱液。

将装有洗脱液的溶样杯开盖放在于电热板上，120°C 加热完全蒸干。随后加入 0.5 mL 浓硝酸溶液溶解，继续在 120°C 的电热板上开盖蒸干，重复本步骤 1 次。最后加入 2~3 mL 2% 硝酸溶液，并 4000 r/min 离心 5 min，收集上清液，待测。

表 4 铜纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	6 mol/L HCl	15
洗柱	MQ-H ₂ O	15
洗柱	0.5 mol/L HNO ₃	10
洗柱	MQ-H ₂ O	10
平衡	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	2
上样	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	1
淋洗杂质	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	6
收集 Cu	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	14

3.4 Cu 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.4.1 测试仪器参数和仪器稳定性

样品的 Cu 同位素比值测试在多接收电感耦合等离子体质谱仪（Nu Instruments MC-ICP-MS）进行。Nu Instruments MC-ICP-MS 配有 16 个法拉第电磁接收杯，测试样品 Cu 同位素过程中仪器参数详见表 5。样品采用湿法进样方式进行分析，进样流速设置为 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，每个数据点的采集积分时间为 4.097 秒。每次分析样品或标准前，均采用 2%硝酸清洗 110 秒，使背景信号降至 1 mV 以下，以有效消除残留溶液带来的干扰及仪器的记忆效应。在低分辨率模式下，浓度为 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铜标准溶液中 ^{65}Cu 的信号强度约为 5.0 V。每个样品重复测定 3 次，每次测定包含 90 个循环。仪器引起的质量歧视效应通过样品-标样交叉法校正，以保障 Cu 同位素比值测定结果的准确性。

表 5 Cu 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
冷却器流量/（L/min）	16
辅助气流量/（L/min）	1
射频功率/（W）	1250
积分时间/（S）	4.097
进样速度/（ $\mu\text{L}/\text{min}$ ）	100
每组测量次数/（次）	90
测量组数/（组）	3

表 6 仪器接收器杯结构排列

接收器序号	接收质量数
Low3	⁶² Ni
Low2	⁶³ Cu
Low1	⁶⁴ Zn
C	⁶⁵ Cu
High1	⁶⁶ Zn
High2	⁶⁷ Zn
High3	⁶⁸ Zn

3.4.2 铜同位素比值的计算与质量歧视校正

铜同位素比值用 $\delta^{65/63}\text{Cu}$ 表示，铜同位素比值的计算方法见式 1：

$$\delta^{65/63}\text{Cu} = \left[\frac{(R_{\text{Cu}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Cu}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \tag{1}$$

式中：

$\delta^{65/63}\text{Cu}$ ——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。

铜同位素比值计算方法：

同位素比值用 R_{Cu} 表示，同位素比值的计算方法见式 2：

$$R_{\text{Cu}} = r_{\text{Cu}} \left[{}^{65}\text{M}/{}^{63}\text{M} \right]^{\beta_{\text{Cu}}} \tag{2}$$

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。

质量分馏因子的计算方法：

质量分馏因子用 β_{Cu} 表示，质量分馏因子的计算方法见式 3：

$$\beta_{\text{Cu}} = \beta_{\text{Zn}} = \ln[R_{\text{Zn}}/r_{\text{Zn}}] / \ln[{}^{66}\text{M}/{}^{64}\text{M}] \tag{3}$$

式中：

R_{Zn} ——已知锌同位素比值标准溶液中的同位素比值，无量纲；

r_{Zn} ——仪器测量的锌同位素比值，无量纲；

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

铜同位素比值结果：

样品中铜同位素比值结果用 $\delta^{65/63}Cu\pm 2SD$ 表示，保留到小数点后两位。

4. 测试结果

方法精密度和准确度测试数据

表 7 土壤和沉积物中 Cu 同位素验证数据

平行号		试样品					
		标准样品 1	标准样品 2	标准样品 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
$\delta^{65/63}Cu$ - NIST 976 平 行测定 结果	1	0.34	0.22	0.48	0.17	0.12	0.70
	2	0.34	0.26	0.44	0.21	0.14	0.75
	3	0.31	0.28	0.38	0.22	0.16	0.73
	4	0.33	0.29	0.47	0.23	0.19	0.70
	5	0.30	0.26	0.41	0.16	0.11	0.75
	6	0.26	0.22	0.37	0.20	0.10	0.87
平均值		0.32	0.25	0.42	0.21	0.14	0.75
标准偏差		0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06
相对标准偏差 (%)		9.46	11.44	10.46	17.81	28.03	8.19

5. 其他需要说明的问题

5.1 测试中的异常或意外情况

本次方法验证过程中，仪器运行稳定，实验流程顺畅，未出现样品污染、仪器故障、数据异常等意外情况。

5.2 对方法适用性、分析步骤、干扰消除等方面的意见和建议

1. 适用性：该方法适用于土壤和沉积物中铜同位素的测定，样品称样量可根据实际铜含量灵活调整（25 mg~350 mg），适配不同基质样品；

校
法

校
法

验证单位：中国地质科学院矿产资源研究所

土壤和沉积物铜同位素测定方法验证报告

项目名称：土壤和沉积物中铜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)：中国地质科学院矿产资源研究所



1. 实验室基本情况

中国地质科学院矿产资源研究所（以下简称“资源所”）成立于 1956 年，是自然资源部中国地质调查局直属正局级公益二类科研事业单位，是国家科技创新体系的重要组成部分。主要承担基础性、公益性、战略性和前沿性矿产资源领域应用基础研究和地质调查工作，为国民经济和社会发展提供矿产资源基础信息资料，并向社会提供公益性服务。资源所坚持“全力支撑国家能源资源安全保障，精心服务自然资源管理中心工作”的基本定位，在成矿理论与勘查技术创新、矿产资源规划研究、调查评价与勘查开发等领域开展了系统研究，并取得了重要突破性进展。资源所现承担国家地质矿产资源及环境调查专项、国家重点研发计划、国家自然科学基金项目、公益性行业专项等国家级重要项目 90 余项。资源所秉持“科技兴所、人才强所、依法治所”理念，促进优秀人才成长，注重实施大项目大团队机制，以科技创新引领、支撑、改造地质调查，着力提升依靠科技创新解决资源环境重大问题和地球系统科学问题的能力，在矿产资源领域做出了一系列创新性成果。

本项目主要依托中国地质科学院矿产资源研究所-重点实验室创新平台-同位素示踪与成矿年代学实验室。该实验室拥有运行良好且达到国际先进水平的百级/千级超净实验室，可充分满足各类样品铜、锌同位素分析的前处理需求。用于高精度金属同位素分析的两台多接收电感耦合等离子体质谱仪（Neptune 和 Neptune Plus），支持溶液法进样及激光原位微区分析，已成功建立包括 Cu、Zn、B、Li、Mg、Fe、Sr、Pb、Nd、Hf 等多种金属（非传统）稳定同位素的测试方法。此外，单位还配备一台 ICP-MS（Perkin Elmer PE5000），可用于样品中铜、锌含量的分析测定，以及标定其在分离纯化过程中的回收率、空白和干扰基质。同时，实验室还配备了金属同位素前处理及分析测试所需的其他附属设备，如超纯水机、电热板、蒸酸器及不同规格的 Teflon 烧杯等，完全能够保障项目的顺利实施。



图 1 中国地质科学院矿产资源研究所 Thermo Neptune Plus 型多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)



图 2 中国地质科学院矿产资源研究所 Thermo Neptune 型多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS)

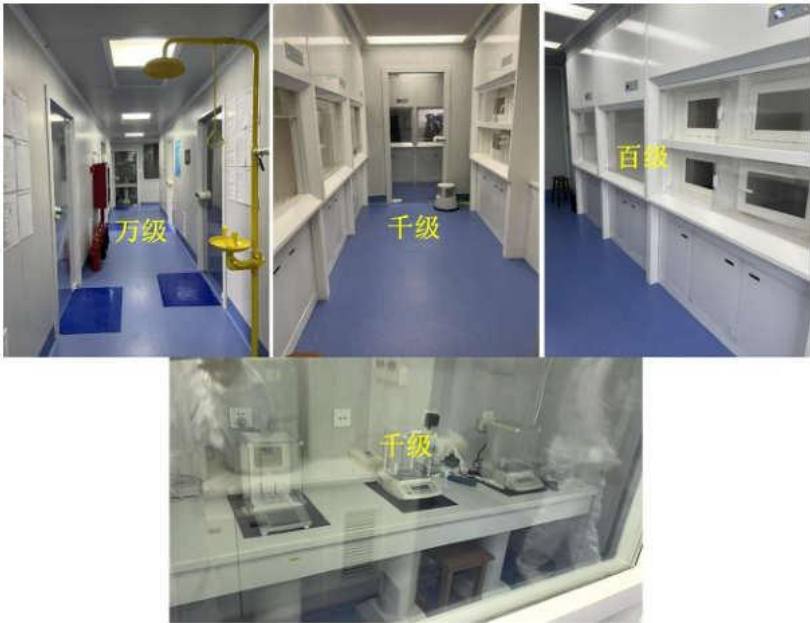


图 3 中国地质科学院矿产资源研究所百千级超净实验室

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
宋以龙	男	35	助理研究员	地球化学	12
秦燕	女	43	副研究员	地球化学	18
侯可军	男	44	研究员	地球化学	20
段超	男	42	副研究员	地球化学	16
赵悦	女	39	副研究员	地球化学	13

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）
------	------	--------	-----------------------

MC-ICP-MS	Neptune plus	SN01307	H 锥+标准锥
酸纯化器	SAVILLEX DST-4000	2V12119	最大单次处理量 4L
电热板	ANALAB	F-061114-1874	2200W, 250℃

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	北京化学试剂研究所有限公司、MOS-500ML	SAVILLEX DST-4000 亚沸蒸馏二次
盐酸	北京化学试剂研究所有限公司、MOS-500ML	SAVILLEX DST-4000 亚沸蒸馏二次
氢氟酸	北京化学试剂研究所有限公司、MOS-500ML	SAVILLEX DST-4000 亚沸蒸馏二次
双氧水	北京化学试剂研究所有限公司、BV-III级	无

2. 实验样品

标准物质 1-1, 标准物质 1-2, 标准物质 1-3, 标准物质 1-4, 标准物质 1-5, 标准物质 1-6; 标准物质 2-1, 标准物质 2-2, 标准物质 2-3, 标准物质 2-4, 标准物质 2-5, 标准物质 2-6; 标准物质 3-1, 标准物质 3-2, 标准物质 3-3, 标准物质 3-4, 标准物质 3-5, 标准物质 3-6; 实际物质 1-1, 实际物质 1-2, 实际物质 1-3, 实际物质 1-4, 实际物质 1-5, 实际物质 1-6; 实际物质 2-1, 实际物质 2-2, 实际物质 2-3, 实际物质 2-4, 实际物质 2-5, 实际物质 2-6; 实际物质 3-1, 实际物质 3-2, 实际物质 3-3, 实际物质 3-4, 实际物质 3-5, 实际物质 3-6。

3. 分析步骤

3.1 实验器皿材料的清洗

实验过程中使用的移液枪头, 离心管等先用超纯水清洗 3 次, 然后用 5% HNO_3 浸泡 48 小时以上, 超纯水浸泡 24 小时以上, 最后再用超纯水清洗 2~3 次后装密封袋备用。

聚四氟乙烯材质的溶样杯(或溶样弹)的清洗流程如下:

1)用棉花蘸取酒精擦拭溶样杯内外及盖子,放入烧杯中,然后用自来水冲洗,再滴入洗洁精(表面活性剂)并加适量自来水搅拌,最后盖上表面皿 240℃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,最后用超纯水清洗三遍。

3)加 1:1 盐酸搅拌, 120℃煮 24 小时以上,然后用超纯水清洗三遍。

4)加 1:1 硝酸并搅拌, 120℃煮 24 小时以上,然后用超纯水清洗三遍。

5)加超纯水并搅拌, 120℃煮 24 小时以上,然后用超纯水清洗三遍。

6)在杯子中加入 1~2 mL 1:1 硝酸(使用二次蒸馏后的 HNO_3 配制),电热板上 120℃回流 24 小时以上,然后用超纯水清洗干净。

准备开展实验前,在杯子中加入 1~2 mL 2% 硝酸溶液(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。

3.2 样品溶解

本次验证方案制备方法:称取一定质量的待测样品于消解罐中,加入 1 mL 氢氟酸和 1 mL 浓硝酸,密封后放置在电热板上,在 130℃下消解反应 24 h。消解结束后,冷却,将溶样杯开盖置于电热板上, 100℃完全蒸干。随后加入 1 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液溶解,密封溶样杯,放在电热板上,120℃加热 12h,冷却后,开盖,蒸干。再加入 0.5 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液溶解,开盖,放在电热板上,120℃蒸干,本步骤再重复 2 次。最后向蒸干后的溶样杯加入 1~2 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液溶解,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、锌含量,来调整称样量,质量一般为 25 mg~350 mg。

3.3 化学分离

消解完成后,需立即进行元素分离和纯化,通常采用离子交换柱分离铜、锌元素,去除共存元素干扰,确保进入 MC-ICP-MS 的溶液纯净可靠。

超纯水冲洗树脂柱后,填入约 1.8 mL 的阴离子交换树脂。依次用 15 mL 6M 盐酸溶液和 15 mL 超纯水分别清洗树脂,再用 10 mL 0.5M 硝酸溶液和 10 mL 超纯水分别清洗树脂。

缓慢加入 2 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液平衡树脂。取试样加载于树脂柱，用 6 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液淋洗杂质。缓慢加入 14 mL 8M 盐酸-0.03%过氧化氢溶液洗脱并接收，用溶样杯收集洗脱液。

将装有洗脱液的溶样杯开盖放在于电热板上，120℃加热完全蒸干。随后加入 0.5 mL 浓硝酸溶液溶解，继续在 120℃的电热板上开盖蒸干，重复本步骤 1 次。最后加入 2~3mL 2%硝酸溶液，并 4000 r/min 离心 5 min，收集上清液，待测。

表 4 铜纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	6 mol/L HCl	15
洗柱	MQ-H ₂ O	15
洗柱	0.5 mol/L HNO ₃	10
洗柱	MQ-H ₂ O	10
平衡	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	2
上样	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	1(可变)
淋洗杂质	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	6
收集 Cu	8 mol/L HCl + 0.03% H ₂ O ₂	14

3.4 Cu 同位素的测试以及仪器质量分馏校正

3.4.1 测试仪器参数和仪器稳定性

样品的 Cu 同位素比值测试在多接收电感耦合等离子体质谱仪 (Neptune plus 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 Cu 同位素过程中仪器参数详见表 5。样品采用湿法进样方式进行分析，进样流速设置为 50 μ L/min，每个数据点的采集积分时间为 2.097 秒。每次分析样品或标准前，均采用 2%硝酸清洗 60 秒，使中心杯背景信号降至 0.01 V 以下，以有效消除残留溶液带来的干扰及仪器的记忆效应。在低分辨率模式下，浓度为 1 μ g/mL 的铜标准溶液中 ⁶⁵Cu 的信号强度约为 3.0V。每个样品重复测定 3 次，每次测定包含 1 个循环。测试溶液中 Cu 的浓度为 0.2 μ g/mL，以 1 μ g/mL CAGS-

Cu 作为测试基准，并加入浓度为 1 μg/mL 的 NIST SRM 683 Zn 标准溶液作为内标进行仪器质量偏倚校正，采用 ⁶⁶Zn/⁶⁴Zn 同位素进行仪器质量歧视效应的在线校正，以保障 Cu 同位素比值测定结果的准确性。

表 5 Cu 同位素测试时的 MC-ICP-MS 仪器参数设置

仪器参数	设定条件
冷却器流量/（L/min）	16
辅助气流量/（L/min）	0.95
射频功率/（W）	1123
积分时间/（S）	2.097
进样速度/（μL/min）	50
每组测量次数/（次）	45
测量组数/（组）	1

表 6 仪器接收器杯结构排列

接收器序号	接收质量数
Low4	
Low3	
Low2	⁶⁴ Zn
Low1	⁶⁶ Zn
C（中心杯）	⁶³ Cu
High1	
High2	⁶⁵ Cu
High3	
High4	

3.4.2 铜同位素比值的计算与质量歧视校正

铜同位素比值用 $\delta^{65/63}Cu$ 表示，铜同位素比值的计算方法见式 1：

$$\delta^{65/63}Cu = \left[\frac{(R_{Cu})_{\text{样品}}}{(R_{Cu})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \tag{1}$$

式中：

$\delta^{65/63}Cu$ ——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‰；

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

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

铜同位素比值计算方法：

同位素比值用 R_{Cu} 表示，同位素比值的计算方法见式 2：

$$R_{Cu}=r_{Cu}\left[{}^{65}M/{}^{63}M\right]^{\beta_{Cu}} \tag{2}$$

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；

${}^{65}M/{}^{63}M$ ——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。

质量分馏因子的计算方法：

质量分馏因子用 β_{Cu} 表示，质量分馏因子的计算方法见式 3：

$$\beta_{Cu}=\beta_{Zn}=\ln[R_{Zn}/r_{Zn}]/\ln[{}^{66}M/{}^{64}M] \tag{3}$$

式中：

R_{Zn} ——已知锌同位素比值标准溶液中的同位素比值，无量纲；

R_{Zn} ——仪器测量的锌同位素比值，无量纲；

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

铜同位素比值结果：

CAGS-Cu 相对于 NIST 976 的同位素差值为 $\delta^{65/63}\text{Cu}=0.55\text{‰}$ ，对测试结果统一相对于 NIST 976 表示，样品中铜同位素比值结果用 $\delta^{65/63}\text{Cu}\pm 2SD$ 表示，保留到小数点后两位。

4. 测试结果

表 7 土壤和沉积物中 Cu 同位素验证结果

平行号	试样品					
	标准样品	标准样品	标准样品	实际样品	实际样品	实际样品
	1	2	3	1	2	3

$\delta^{65/63}\text{Cu}$ -NIST 976 平 行测定 结果	1	0.21	0.19	0.29	0.19	0.19	0.81
	2	0.26	0.24	0.33	0.22	0.16	0.74
	3	0.24	0.21	0.30	0.17	0.12	0.75
	4	0.28	0.17	0.31	0.20	0.17	0.71
	5	0.28	0.22	0.30	0.22	0.18	0.75
	6	0.20	0.22	0.39	0.18	0.12	0.70
平均值		0.25	0.21	0.32	0.20	0.16	0.74
标准偏差		0.06	0.05	0.07	0.04	0.05	0.07
相对标准偏差 (%)		3.45	2.48	3.69	2.07	3.01	3.88

5. 其他需要说明的问题

与 Zn 分离纯化方法存在的问题相似，当样品中 Cu 的浓度较低时，比如标准样品 3 和实际样品 3，在分离纯化时应适当加大样品称样量，而且可能幅度要比 Zn 更大。当样品量较少时，测试结果可能会产生一定分馏。而且应格外关注样品中有机质的去处情况。除此之外，甲方所推荐 Cu 的分离纯化方法较为稳定。