

广东省环境科学学会团体标准

《土壤和沉积物 锌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	25
五、方法研究报告	26
六、方法验证	34
参 考 文 献	41
附件一 总结性报告	43
附件二 修改说明	45
附件三 验证报告	46

一、项目背景

1.1 任务来源

1.2 工作过程

锌是农用地土壤污染风险管控的基本监测项目。实际监测中，部分点位锌含量超过风险筛选值，亟需开展污染来源解析工作。锌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锌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。

1.2.1 成立标准编制工作小组

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 锌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

标准编制工作组根据标准制修订工作管理的相关规定，对国内外相关标准及文献资料开展了系统的检索与收集工作。所涵盖的文献类型较为全面，包括国外英文 SCI 期刊文献、国内中文核心期刊文献，并引用了国际测试标准（ASTM）。外文文献多刊载于《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，研究内容涉及 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关键技术方向；中文文献则重点关注同位素示踪技术在环境科学领域中的应用研究及技术进展综述。

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锌同位素比值的方法。

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 Zn 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 Zn 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。

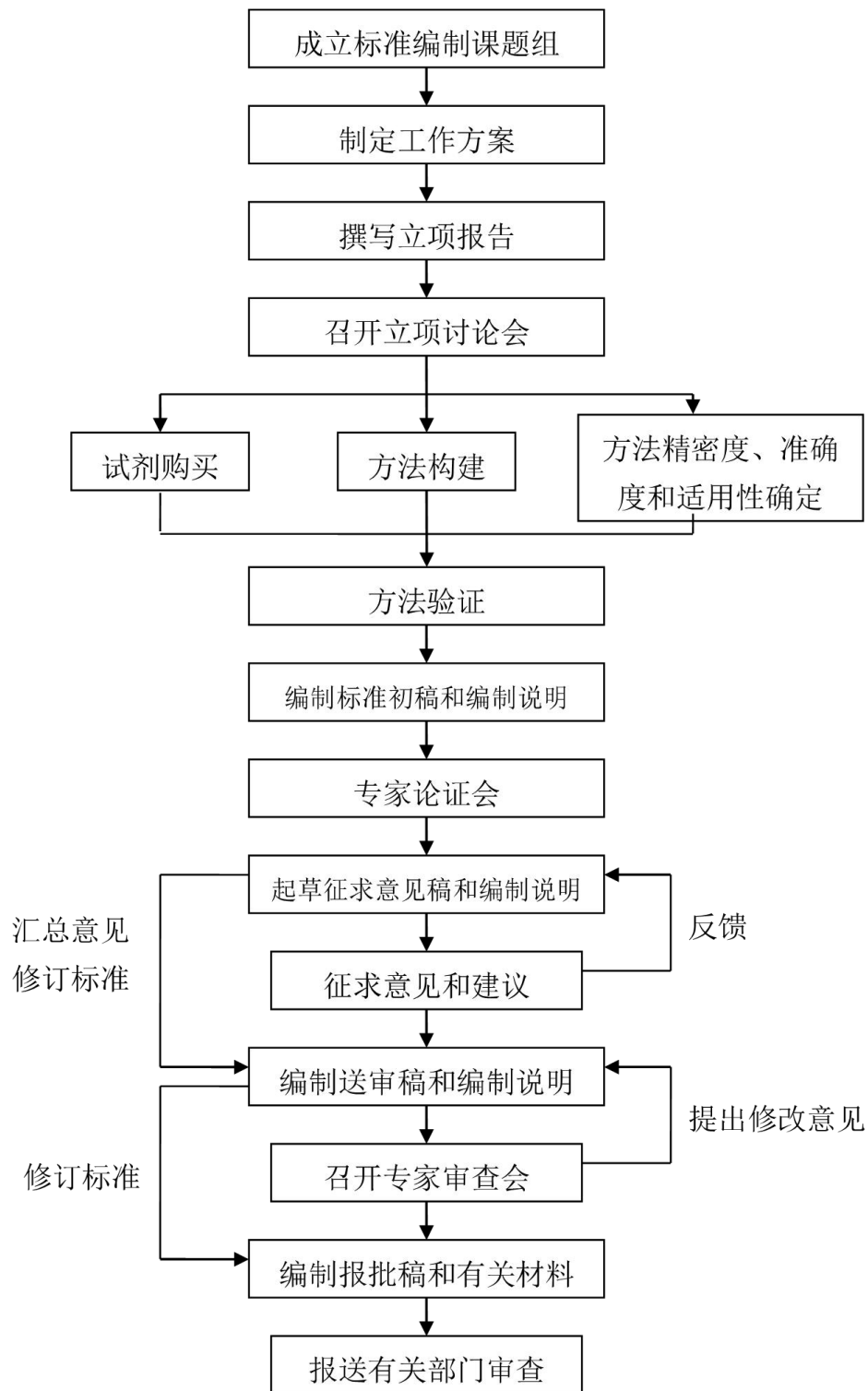


图 1 技术路线图

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 Zn 的混合标准溶液及实际岩石标准物质，验证了前处理与分离流程的回收率，以及 Zn 同位素组成测试结果的正确度与精密度。

在 Zn 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 Zn 标准溶液中加入 NIST SRM 3114 Cu 标准溶液，多次测定 Zn 同位素，获得了高精度的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值，并验证了 MC-ICP-MS 测定 Zn 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，以检验测试结果的正确度。由于 Zn 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 Zn 同位素比值，评价了所建立的 Zn 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，完成了《土壤和沉积物 锌稳定同位素比值的测定 多接收电感耦合等离子体质谱法》标准草案及编制说明初稿的编写工作。

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 锌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

人体长期摄入锌含量异常偏高的农作物（如水稻、叶菜类），或长期饮用锌浓度显著超标的地下水，可能对体内微量元素平衡产生一定影响。

环境中锌的排放主要来自采矿、冶炼、电镀等行业，其排放的废水、废渣中含有大量锌化合物，含锌粉尘通过大气沉降进入土壤，在此过程中可能发生锌同位素的动力学分馏，使得轻锌同位素组成成为锌污染的重要指示标志。因此，利用锌同位素监测工业污染、示踪土壤锌来源及迁移过程具有重要价值。

2016 年 12 月，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）技术的发展与应用，锌同位素示踪技术已逐渐成为土壤重金属污染溯源研究的重要手段。因此，制定土壤和沉积物中锌同位素测定方法标准，为开展土壤污染源解析工作提供技术保障。

2.2 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

锌同位素分析技术近年来发展迅速，但在土壤和沉积物测定领域仍面临标准方法缺失的问题。目前，国际上尚未建立统一的锌同位素测定标准，ISO 和 EPA 等权威机构均未发布相关方法规范；我国现行环境标准体系中也未将锌同位素纳入常规监测指标。虽然国内外实验室已普遍采用

MC-ICP-MS 技术测定 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值，但在样品前处理流程、仪器参数优化、质量控制和数据校正等方面仍存在较大差异。这种标准化不足的状况限制了锌同位素在环境污染溯源、生物地球化学循环研究和矿床成因分析等领域的应用潜力。值得期待的是，国际标准物质研制机构正在推进锌同位素标准物质的认证工作，这将为未来方法标准化提供重要参考。建立规范的锌同位素测定方法不仅有助于提高数据可比性，更能促进锌同位素地球化学数据库的完善，为环境科学研究和污染治理提供新的技术手段。当前，迫切需要加快制定土壤和沉积物中锌同位素分析标准，以满足日益增长的科研需求和环境监管要求。

2.3 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

锌同位素组成的测定技术经历了从热电离质谱（TIMS）到多接收电感耦合等离子体质谱（MC-ICP-MS）的重要变革。早期 TIMS 技术由于锌的高电离能（9.4 eV）和 ^{67}Zn 的低天然丰度（4.04%），难以实现高精度测定（Maréchal et al., 1999）。MC-ICP-MS 技术的出现彻底改变了这一局面，其独特的等离子体源（7000-10000 K）可高效电离锌元素，配合多接收器同步检测系统，使 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的测定精度达到 $\pm 0.02\text{‰}$ （Cloquet et al., 2008）。本方法创新性地采用铜作为内标（监控 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ ），通过优化 Zn/Cu 比例（1:1）和射频功率（1350 W），有效校正了质量分馏效应，这一方法借鉴了 Weiss 等（2005）在《Analytical Chemistry》提出的元素掺杂理论。值得注意的是，激光剥蚀-MC-ICP-MS（LA-MC-ICP-MS）虽可实现微区原位分析（如 Sossi et al., 2015 在《Chemical Geology》报道的锌同位素微区分布

研究），但其精度（ $\pm 0.15\%$ ）仍显著低于溶液进样-MC-ICP-MS。当前国际主流实验室普遍采用 MC-ICP-MS 技术，如英国剑桥大学开发的“标样-样品-标样”交叉校正法（Moynier et al., 2017）和法国 CRPG 实验室建立的双稀释剂技术（Chen et al., 2013），这些方法在《Geostandards and Geoanalytical Research》等期刊均有详细报道。本方法建立的铜内标-MC-ICP-MS 法经 NIST SRM 683 标准物质验证，长期外部重现性达 $\pm 0.05\%$ （2SD），完全满足环境样品锌同位素分析需求，为污染溯源研究提供了可靠技术支撑。

三、国内外相关分析方法研究

3.1 锌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。

锌（Zn）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，锌含量范围为 10 mg/kg ~100 mg/kg，平均浓度约 70 mg/kg（Alloway, 2009; Rudnick and Gao, 2014）。受污染土壤中，锌浓度可高达数千 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锌含量显著上升的重要原因，当锌过量存在时，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锌是大气中锌的主要来源，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）。

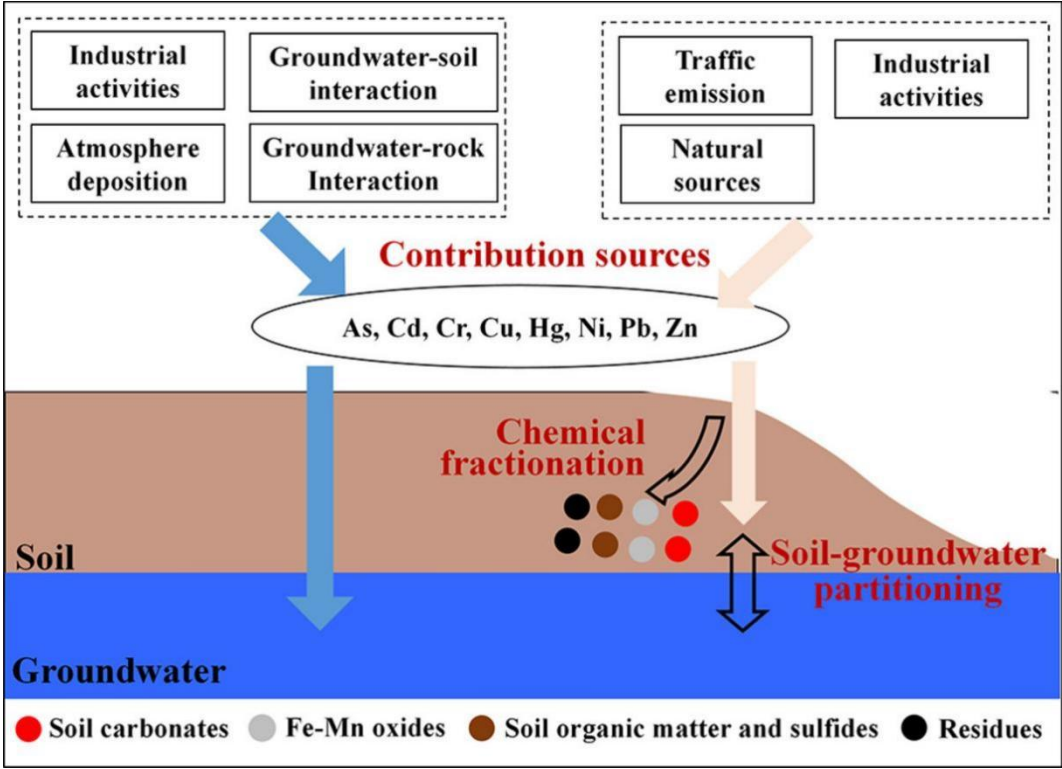


图 2 土壤与地下水中重金属（类金属）污染特征及源

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）。冶炼粉尘中的锌赋存形态与矿石种类、冶炼工艺阶段相关，常见的锌矿物包括闪锌矿、锌矾、水锌矿等（Williamson et al., 2004）。将滤料粉尘中的氧化锌施加于田间土壤，9 个月内氧化锌可完全溶解，其中一半锌重新以锌层状双氢氧化物或锌质页硅

酸盐形态沉淀，另一半则吸附在迁移性较弱的土壤有机与无机颗粒表面（Voegelin et al., 2005）。

锌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，锌主要以 Zn^{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）。溶解态锌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；还原环境下可形成锌硫化物（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。

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，针对锌，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，锌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，是深入理解环境中锌生物地球化学循环的有效工具（Duan et al., 2025; Weiss et al., 2008）。

锌同位素已成功用于区分人为与自然金属来源（图 3）（Cloquet et al., 2006; Sivry et al., 2008; Chen et al., 2008）。锌矿物的沸点低于高炉冶炼温度，锌会发生蒸发，气相锌富集轻锌同位素，冶炼残渣则富集重锌同位素（Mattielli et al., 2009; Yin et al., 2016）。受气相分馏影响，大气排放的锌

同位素组成偏轻，与土壤、岩石中的锌存在明显差异；而废渣堆释放的锌同位素组成偏重，可与沉积物芯中的原生锌区分（Sivry et al., 2008）。此外，金属冶炼厂周边污染锌的同位素比值还与距冶炼厂距离相关：冶炼厂附近除受冶炼排放的轻锌污染外，还叠加有废渣堆与矿石扬起的重锌颗粒；而远距离区域仅沉降轻锌（Mattielli et al., 2009），室内实验表明，锌在（氢）氧化物上的吸附、纯化腐殖酸对锌的络合、植物体内转运以及还原过程，同样会引发锌同位素分馏（Pokrovsky et al., 2005; Juillot et al., 2008; Jouvin et al., 2009; Duan et al., 2025）。

目前关于不同成土过程对土壤中金属同位素特征影响的研究较少，在部分单一强污染源案例中，锌同位素组成可直接反映污染源特征，但在另一些案例中，人为来源金属与自然来源金属的同位素信号过于相近，难以区分（Aebischer et al., 2015; Araujo et al., 2019），因此，利用锌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。冶炼排放的锌从地表进入土壤，利用金属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这两种金属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。

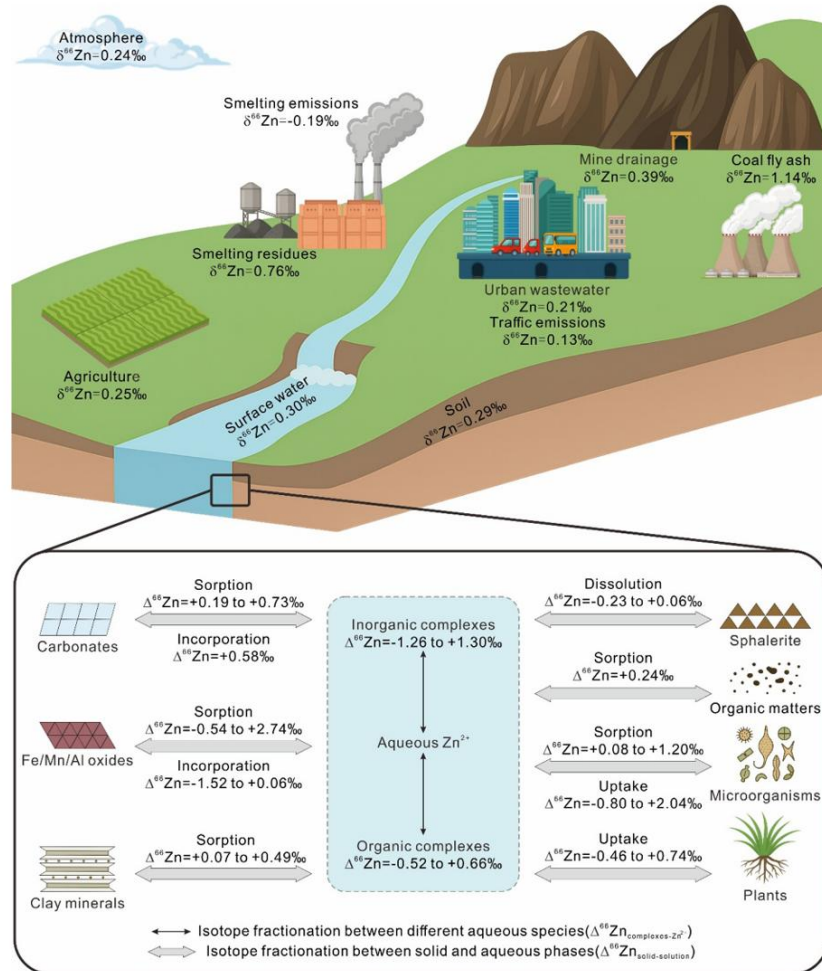


图 3 主要天然与人为来源的锌同位素特征示意图，以及主要表生过程中的锌同位素分馏

3.2 锌同位素的分离纯化方法研究现状

锌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，将会对锌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锌同位素的测定。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锌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

样品进行电离时与氩结合形成氩络合离子基团。此外还有一些双电荷离子也会对锌同位素的测试产生干扰（马信江等，2009；王倩等，2016）。

锌同位素测试过程所受到的干扰元素展示在表 1 中。样品纯化后残留的镁、钛和铬是优先考虑的因素，镁是一种比较常见的主量元素且在大多数地质样品中的丰度较高，会形成 $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}$ 基团对 ^{64}Zn 产生干扰， $^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}$ 基团对 ^{66}Zn 产生干扰，由于 ^{24}Mg 在自然界的丰度为 78.7%， ^{26}Mg 在自然界的丰度为 11%，因此当样品纯化后含有比较高的镁残留时会造成锌同位素比值降低，Chen 等人（2015）发现当溶液中的 $\text{Mg}/\text{Zn} > 0.5$ 时会造成锌同位素比值发生负漂，Druce 等人（2020）发现 $\text{Mg}/\text{Zn} > 0.2$ 时会造成 $\delta^{66}\text{Zn}$ 产生 -0.1‰ 的负漂。钛是主量元素，在玄武岩中钛的丰度相对较高，是锌丰度的 100 倍以上，在对样品中的锌进行纯化处理后，锌溶液中可能仍有少量的钛未被完全分离，钛元素能结合氧或者氢氧离子形成氧化物或者氢氧化物基团（ $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$ ， $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}$ ， $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}$ ， $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$ ），纯化后溶液中钛的残留也是造成锌同位素比值发生变化的一个重要原因之一。钛在自然界中有 5 个稳定同位素，根据钛的各个同位素在自然界的丰度存在显著差异，Sossi 等人（2015）于 2015 年评估了这些钛基团可能会对锌同位素测试产生的影响，由于 ^{47}Ti （7.98%）和 ^{48}Ti （73.6%）的丰度高于 ^{49}Ti 和 ^{50}Ti 的丰度，所以钛的氢氧化物及氧化物形成时（ $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 和 $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$ ），会降低样品的 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 值，因此认为要获得精确的锌同位素比值要确保 Ti/Zn 低于 0.005，同时 Chen 等人（2015）也发现当 $\text{Ti}/\text{Zn} > 0.01$ 时会使 $\delta^{66}\text{Zn}$ 产生 $> 0.07\text{‰}$ 的负漂。除此之外铝、钙、钠、铜也会对锌同位素的测试产生干扰，因此在对锌同位素进行测试时要保证纯化后样品 $\text{Al}/\text{Zn} < 1$ ， $\text{Ca}/\text{Zn} <$

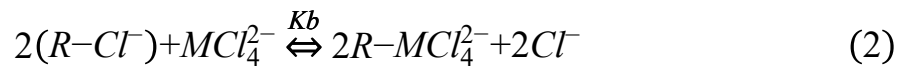
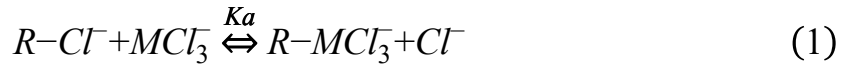
0.2, $\text{Na/Zn} < 1$, $\text{Cu/Zn} < 0.5$ 。不仅主量元素会对锌同位素的测定产生干扰, 部分微量元素也会干扰锌同位素的组成。 ^{64}Ni 对 ^{64}Zn 测试过程中会产生信号叠加, 导致 $\delta^{66}\text{Zn}$ 比值负漂, Chen 等人 (2015) 发现 $\text{Ni/Zn} < 0.0005$ 时就会对锌同位素测定产生干扰, 因此对于镍含量高的样品要检测纯化后溶液中镍的含量, 保证锌同位素组成数据的准确度。铬有 4 个稳定同位素, 在测试过程中铬会形成 多原子基团 $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}$ 、 $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}$ 、 $^{53}\text{Cr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{54}\text{Cr}^{16}\text{O}$ 、 $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^1\text{H}$ 、 $^{53}\text{Cr}^{16}\text{O}$ 对锌同位素测试产生干扰。基于铬各个同位素的丰度比, $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}$ (丰度为 83.6%) 会和 ^{68}Zn 信号叠加, 使得 ^{68}Zn 信号增强, 会造成 $\delta^{68}\text{Zn}$ 同位素组成正漂, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}$ 会与 ^{66}Zn 信号叠加, 因此也会造成 $\delta^{66}\text{Zn}$ 同位素组成正漂, 由于 $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}$ 的丰度大于 $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}$ (4.34%), 因此 $\delta^{68}\text{Zn}$ 的比值比 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的比值增幅较大, 不符合正常质量分馏, 这与 Mason 等人 (2004) 实验测得的结果一致, 针对一些铬含量相对丰富的样品, 例如尖晶石中铬的含量高达 40%, Cr/Zn 比值高达 8000, 因此测试前保证样品中铬的有效去除至关重要。除此之外钡的存在也会对锌 同位素产生干扰, 钡主要以双电荷 ($^{132}\text{Ba}^{2+}$) 的形式对 ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn 的测定产生干扰, 其中对 ^{68}Zn 的信号叠加最强, 致使样品的 $\delta^{68}\text{Zn}$ 比值测试结果升高, 除此之外, 钷, 铈也会影响锌同位素组成测定的准确度与精确度, 因此建立有效的纯化方法对高精度锌同位素分析至关重要。

表 1 锌同位素干扰基团

锌同位素	同质异位素	氩基团	氧基团	双电荷
$^{64}\text{Zn}(49.2)$	$^{64}\text{Ni}(0.91)$	$^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}(78.7)$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{12}\text{C}(97.4)$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2(94.6)$, $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}(0.19)$, $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}(73.6)$, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}(7.98)$	$^{128}\text{Te}^{2+}(31.69)$, $^{128}\text{Xe}^{2+}(1.91)$
$^{66}\text{Zn}(27.8)$	—	$^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}(11.0)$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2(4.19)$, $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}(5.49)$, $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}(5.39)$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}(4.34)$, $^{50}\text{V}^{16}\text{O}(0.24)$	$^{132}\text{Xe}^{2+}(26.9)$, $^{132}\text{Ba}^{2+}(0.10)$
$^{67}\text{Zn}(4.0)$	—	$^{40}\text{Ar}^{27}\text{Al}(99.6)$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2(75.4)$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^1\text{H}(4.19)$, $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}^1\text{H}(5.49)$, $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}^1\text{H}(4.34)$, $^{51}\text{V}^{16}\text{O}(99.5)$, $^{50}\text{V}^{16}\text{O}^1\text{H}(0.24)$	$^{134}\text{Xe}^{2+}(10.4)$, $^{134}\text{Ba}^{2+}(2.42)$
$^{68}\text{Zn}(18.4)$	—	$^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}(91.6)$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{CO}(98.3)$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}(98.9)$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^1\text{H}(75.4)$, $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}(83.6)$, $^{51}\text{V}^{16}\text{O}^1\text{H}(99.5)$	$^{136}\text{Xe}^{2+}(8.90)$, $^{136}\text{Ba}^{2+}(7.85)$, $^{136}\text{Ce}^{2+}(0.1)$
$^{70}\text{Zn}(0.6)$	$^{70}\text{Ge}(20.50)$	$^{40}\text{Ar}^{30}\text{Si}(3.09)$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}(99.0)$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2^1\text{H}(24.1)$, $^{54}\text{Cr}^{16}\text{O}(2.36)$, $^{53}\text{Cr}^{16}\text{O}^1\text{H}(9.48)$, $^{54}\text{Fe}^{16}\text{O}(5.79)$	$^{140}\text{Ce}^{2+}(11.1)$

前人通常使用阴离子交换树脂 AG-MP-1、AG1-X8 及 AG1-X4 对样品中的锌进行纯化处理。使用阴离子交换树脂对锌进行纯化的原理相同，即根据不同元素的络合物与树脂的结合能力不同，通过改变酸的种类及浓度使络合物与交换树脂之间的分配系数（D）发生变化，从而使得锌与其它的基质离子分离。根据前人研究，通常使用 6 10 mol/L~10 mol/L 的盐酸将锌元素与多数基质元素进行分离，在样品加入到树脂上之前加入与样品定容时一致的高浓度盐酸，使得树脂处于盐酸介质条件下，阴离子交换树脂中的活性位点与游离的阴离子 Cl⁻结合形成 R-Cl⁻基团。铁、铜、钴和锌作

为过渡族金属元素，它们的化学性质使得其在浓盐酸条件下与 Cl^- 形成络合物 MCl_3^- 以及 MCl_4^{2-} 。将样品加到树脂上时 MCl_3^- 和 MCl_4^{2-} 会与 R-Cl^- 的氯离子发生置换：



其中 R 代表树脂的活性位点；M 代表 Cu(II) ， Zn(II) ， Fe(II) ； K_a 和 K_b 代表平衡常数。由于铜、铁、钴、锡和锌在高浓度盐酸介质中以络合方式形成阴离子基团与树脂进行交换配合，从而被树脂锁住，其它的一些基质离子（锰、钙、镁、钠、铝、钾等）不能够与树脂进行有效的结合，从而被洗脱下来。在此过程中过渡金属元素铜、铁、钴、锡 和锌在以氯络合物形式单独存在和与树脂结合形式存在之间分配关系如下：

$$D = \frac{C_r}{C_s} \quad (3)$$

其中 D 作为分配系数， C_r 是每克树脂络合形成 R-MCl_3^- 和 2R-MCl_4^{2-} 的数量， C_s 是每毫升溶液中溶解物质的浓度（ M^{2+} 、 MCl^+ 、 MCl_2 、 MCl_3^- 和 MCl_4^{2-} ）。盐酸介质中锌的分配系数比铜、铁、钴、锡的分配系数大，分配系数受到酸的浓度和酸的种类影响，因此通过改变酸的浓度以及酸的类型可分别将一些干扰基质元素去除。分配系数限制了从树脂空隙体积为

V (mL) 的树脂柱中把目标元素完全洗脱所需的 试剂体积 v (mL)，它们之间的关系为：

$$v=V\times(D+1) \quad (4)$$

空隙体积 V 是树脂空隙体积分数（例 AG-MP-1 树脂具有大约 20% 的孔隙率），它与金属离子无关，但随淋洗酸的性质及当量的变化而变化，而所需要的最佳试剂体积 v 取决于金属离子的性质。其中 AG-MP-1、AG-MP-1M 与 AG1-X8 树脂对锌元素进行纯化分离时原理相同，其树脂孔径存在差异，AG-MP-1 为 100-200 目的大孔径强碱性树脂，AG1-X8 孔径相对较小为 200 - 400 目。由于不同的树脂之间孔径等存在显著差异，因此对目标元素进行纯化 分离时也存在较大的差异。1953 年 Kraus 和 Moore 发现使用强碱性阴离子交换树脂 Dowex-1 可以对过渡金属元素 进行纯化分离。Vander Walt 于 1985 年证明 Cu (II)、Fe (III) 和 Zn (II) 溶解在浓盐酸中时，AG-MP-1 树脂比常规 AG1 树脂具有更高的分配系数。Marechal 等（1999）使用 AG-MP-1 树脂对锌元素进行纯化处理。Sossi 等人使用 AG1-X8（200-400 目），AG1 X4（200-400 目）及 AG-MP-1（100-200 目）树脂对铜铁锌元素进行分离，发现在 8 mol/L 的盐酸中，AG1-X4 的 D_{Zn} 值为 75，导致锌过早流失（约 10%），尤其是在树脂柱上的样品 负载较高的情况下，锌流失量更大，而 AG-MP-1 在 7 mol/L 的盐酸中的 D_{Zn} 与 AG1-X8 在 6 mol/L 的盐酸中的 D_{Zn} 基本一致，但是为了防止在弱盐酸中发生锌与铁的同时洗脱，AG MP-1 相比于 AG1-X8 需要以更高摩尔浓度

的盐酸溶液洗脱铁。在实践中流动相和树脂之间的物质交换效率（通过给定元素的淋洗曲线的峰态估计）按 AG-MP-1 < AG1-X8 < AG1-X4 的顺序增加，因此当对锌进行纯化分离时 AG-MP-1 树脂比 AG1-X8 树脂分离流程长，耗时长，用酸量大容易引入污染，见表 2，因此本研究推荐使用 AG1-X8 对铜铁锌进行纯化。此外 Sossi 等（2015）发现树脂柱的粗细也能够影响锌元素的分离，较细的树脂柱相对较粗的树脂柱更加节省酸的使用量也能够实现对样品中锌的有效回收，但是该过程相对于粗树脂柱会增加实验时间。后人在 Sossi 等（2015）的基础上进一步改进，为了得到更纯的锌 0.4 mol/L~2 mol/L 的盐酸用于去除 Fe 离子，最后一般用硝酸对锌进行洗脱。

表 2 锌纯化流程对比

树脂类型	树脂体积 (mL)	酸类型	用酸量 (mL)	总用酸量 (mL)	文献
AG MP-1	2	7 mol/L HCl	30	50	Marechal et al., 1999
		2 mol/L HCl	10		
		0.5mol/L HNO ₃	10		
AG MP-1	1.6/2	7 mol/L HCl	31	51/56	Cloquet et al., 2006
		2 mol/L HCl	10/15		
AG MP-1	1	0.1 mol/L HCl	10	70	Sossi et al., 2015
		7 mol/L HCl	30		
		2 mol/L HCl	25		
		0.5 mol/L HNO ₃	15		
AG MP-1M	2	7 mol/L HCl	32	58	Hou et al., 2008
		2 mol/L HCl	16		
		0.5 mol/L HNO ₃	10		

表 2 锌纯化流程对比（续）

AG MP-1M	2	7 mol/L HCl	30	52	Zhu et al., 2008
		/6 mol/L HCl			
		2 mol/L HCl	10		
		0.5 mol/L HNO ₃	12		
AG MP-1M	2	8 mol/L HCl	40	60	Liu et al., 2014
		2 mol/L HCl	10		
		0.5 mol/L HNO ₃	10		
AG1-X4	1	8 mol/L HCl	14	25	Sossi et al., 2015
		0.5 mol/L HCl	4		
		3 mol/L HNO ₃	7		
AG1-X8	2	2 mol/L HCl	21	33	Araujo et al., 2017
		0.5 mol/L HNO ₃	12		
AG1-X8	1	6 mol/L HCl	19	35	Sossi et al., 2015
		0.5 mol/L HCl	8		
		3 mol/L HNO ₃	8		
AG1-X8(细柱)	1	6 mol/L HCl	12	22	Sossi et al., 2015
		0.5 mol/L HCl	3		
		3 mol/L HNO ₃	7		
AG1-X8	1	6 mol/L HCl	5	19	Liu et al., 2016
		0.4 mol/L HCl	7		
		0.5 mol/L HNO ₃	7		

3.3 锌同位素质谱测试研究现状

目前，锌同位素示踪法主要应用于科学研究领域，尚缺乏能够满足生态环境质量管理需求的土壤和沉积物中高精度锌同位素测试标准方法。经检索，当前涉及锌稳定同位素测定方法的标准共 4 个，其中国外 1 个（由英国标准学会发布），国内 3 个（包括 2 项国家标准和 1 项行业标准），详见表 3。

表3 国内外锌同位素测定标准方法情况对比

序号	标准名称	标准号	发布单位	分析仪器	发布日期	适用样品类型
1	锌同位素比值和含锌量测量双稀释质谱法	EJ/T 842-1994	行业标准-核工业	热电离质谱计	1994-12-01	水样
2	水中锌、铅同位素丰度比的测定多接收电感耦合等离子体质谱法	GB/T 31231-2014	中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会	MC-ICP-MS	2014-09-30	水样
3	同位素组成质谱分析方法通则	GB/T 37847-2019	国家市场监督管理总局中国国家标准化管理委员会	TIMS、ICP-MS、GSIRMS	2020-03-01	固体、水样、气体
4	Measurement of liquid flow in open channels - Dilution methods - Methods of measurement using chemical tracers	BS 3680-2C-1993	英国标准学会	ICP-MS	1993-05-15	液体

本标准使用的仪器是 MC-ICP-MS，在使用 MC-ICP-MS 对锌同位素进行测试时会产生较大的质量歧视效应，从而对锌同位素测试的准确度产生影响。因此对仪器引起的质量相关分馏进行校正至关重要。目前已经有很多种校正方法，其中应用最广泛的有标准-样品-标准法（SSB），内标法（Dopping），及双稀释剂法（Double Spike）。在保证样品和标样中基质相同时才能使用标准-样品-标准法对仪器质量分馏进行校正。在对样品中的锌同位素进行测试前后分别对两个已知浓度和锌同位素组成的标样进行测试。利用前后两个标样锌同位素产生的质量分馏相关系数的平均值来对样品中的锌同位素质量分馏进行校正。标准-样品-标准法校正计算方式如下：

$$R_1^{std} = r_1^{std} \times \left(\frac{m_{66}}{m_{64}} \right)^{-f_1} \quad (5)$$

$$R_2^{std} = r_2^{std} \times \left(\frac{m_{66}}{m_{64}} \right)^{-f_2} \quad (6)$$

$$\bar{f} = \frac{f_1 + f_2}{2} \quad (7)$$

$$R^{sample} = r^{sample} \times \left(\frac{m_{66}}{m_{64}} \right)^{-\bar{f}} \quad (8)$$

1 和 2 分别指样品前的标样和样品后标样中的锌同位素分馏系数， r_1^{std} 和 r_2^{std} 指的是样品的分馏系数； r_1^{std} 和 r_2^{std} 为样品前的标样和样品后的标样真实同位素比值， R^{sample} 指的是样品校正后的锌同位素比值； r_1^{std} 和 r_2^{std} 分别为 MC-ICP-MS 在测样品前标样和样品后标样的实测锌同位素比值， r^{sample} 指

的是样品实测的锌同位素比值。在使用标准-样品-标准法来、对 MC-ICP-MS 的质量分馏进行校正时通常默认样品的锌同位素质量分馏和前后两个标准样品的锌同位素质量分馏的平均值相同，但是由于 MC-ICP-MS 对样品和标样测试时间不同，短期波动会对锌同位素的测定产生影响，该方法不适用于这种情况引起的质量分馏进行校正。内标法即向待测样品中加入另一种和目标待测元素质量数相似且已知其同位素组成和浓度的元素，然后根据该元素的真实值和实测值计算出分馏系数，即默认该分馏系数和目标元素的分馏系数相关，从而根据实测的目标元素比值回算出目标元素的真实同位素比值，校正时计算方法为：

$$R_{66/64}^{Zn} = r_{66/64}^{Zn} \times \left(\frac{m_{66}}{m_{64}} \right)^{-f^{Zn}} \quad (9)$$

$$R_{65/63}^{Cu} = r_{65/63}^{Cu} \times \left(\frac{m_{65}}{m_{63}} \right)^{-f^{Cu}} \quad (10)$$

其中 ${}_{66/64}^{Zn}$ 和 ${}_{65/63}^{Cu}$ 分别代表样品中的锌同位素比值的真实值和内标中的铜同位素比值的真实值； $r_{66/64}^{Zn}$ 和 $r_{65/63}^{Cu}$ 代表样品中的锌同位素比值的实测值和内标中的铜同位素比值的实测值； f^{Zn} 和 f^{Cu} 分别代表样品中锌同位素比值的分馏系数和内标中铜同位素比值的分馏系数。对方程（9）（10）两边分别取对数可得：

$$\ln r_{66/64}^{Zn} - \ln R_{66/64}^{Zn} = f^{Zn} \left(\frac{m_{66}}{m_{64}} \right) \quad (11)$$

$$\ln r_{65/63}^{Cu} - \ln R_{65/63}^{Cu} = f_{Cu} \left(\frac{m_{65}}{m_{63}} \right) \quad (12)$$

整理方程（11）、（12）可得方程（13）：

$$\ln r_{66/64}^{Zn} = \ln R_{66/64}^{Zn} - \frac{f_{Zn} \left(\frac{m_{66}}{m_{64}} \right)}{f_{Cu} \left(\frac{m_{65}}{m_{63}} \right)} \cdot \ln R_{65/63}^{Cu} + \frac{f_{Zn} \left(\frac{m_{66}}{m_{64}} \right)}{f_{Cu} \left(\frac{m_{65}}{m_{63}} \right)} \cdot \ln r_{65/63}^{Cu} \quad (13)$$

由此可以算出样品中锌同位素的真实比值。但是该方法极度依赖于所加的内标元素和目标元素的仪器质量分馏相关性好，且所加入的内标元素受基质干扰效应小，这种完美的内标元素不容易获得。但是该方法极度依赖于所加的内标元素和目标元素的仪器质量分馏相关性好，且所加入的内标元素受基质干扰效应小，这种完美的内标元素不容易获得。

双稀释剂法适用于具有 4 个及以上同位素的元素。该方法的校正过程为：首先向溶解好的样品溶液中加入已知同位素比值的双稀释剂；随后将加入稀释剂的混合溶液蒸干定容进行纯化处理；对纯化后的混合溶液蒸干定容后测试混合溶液中的 3 组同位素比值；建立相应的数学模型，进行迭代运算，剔除稀释剂组成后得到样品的真实锌同位素组成。使用双稀释剂法的优点是在化学制备过程中不需要保证目标元素的完全回收。由于使用目标元素的同位素来校正 MC-ICP-MS 测试时带来的质量歧视效应，该方法受基质效应的影响较小分析精度更高。双稀释剂法特别适用于目标元素含量少（ $\mu\text{g/L}$ ）其它元素含量高的样品（如海水和生物材料）。目前双稀释剂法已经应用于多种元素的质量歧视校正。但是该校正方法存在可校正

元素有限且成本比较高的特点。

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

本标准符合国家和行业有关法律、法规、方针及政策要求。

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。锌同位素在锌的来源解析、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锌同位素比值的测定。主要技术内容包括：首先建立土壤和沉积物中锌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；其次建立锌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 HNO₃、浓 HF 和浓 HCl 等溶解样品；消解液蒸干后，用 1mL 6mol/L HCl 溶液复溶，离心取上清液进行化学分离后，将得到的 Zn 溶液蒸干后溶解在 2% HNO₃ 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 Zn 溶液中加入合适的 Cu 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 锌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锌同位素分析技术。本次研究创新性地采用铜（Cu）作为内标元素，通过监测 ⁶⁵Cu/⁶³Cu 比值校正 ⁶⁶Zn/⁶⁴Zn 测定结果。该方法优化了样品前处理流程（高压密闭消解+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锌同位素分析方法,填补了该领域标准方法的空白。

(2)通过铜内标法的应用,显著提升了土壤锌污染溯源精度($\delta^{66}\text{Zn}$ 分析不确定度 $\leq \pm 0.05\text{‰}$)。该方法可有效区分电镀工业排放($\delta^{66}\text{Zn}$: $+0.2\text{‰} \sim +0.5\text{‰}$)、矿山开采($\delta^{66}\text{Zn}$: $-0.2\text{‰} \sim +0.1\text{‰}$)和自然来源($\delta^{66}\text{Zn}$: $+0.3\text{‰} \sim +0.8\text{‰}$)的贡献,为广东省土壤锌污染源解析提供关键技术支撑,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 $18.25 \text{ M}\Omega$ 。

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 683 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，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

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 HCl 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 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锌的含量，称取 25 mg~350 mg 粉末状样品于消解罐中，加入 3 mL 二次亚沸蒸馏的浓氢氟酸和 3 mL 二次亚沸蒸馏的浓硝酸，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，将消解液倒入溶样杯，转移到电热板上，120 °C完全蒸干。随后加入 1 mL

6 mol/L 盐酸，密封后放置在电热板上，在 120 °C 下加热反应 8 h 后，开盖，120°C 在电热板上蒸干，再重复以上步骤 1 次。最后再用 1 mL~2 mL 6 mol/L 盐酸溶液溶解，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 1.6 mL 的阴离子交换树脂。依次用 2 mL 2 mol/L 硝酸溶液和 2 mL 超纯水清洗树脂柱；重复上述步骤 10 次。再次使用 2 mL 6 mol/L 盐酸溶液清洗以及平衡树脂柱；重复上述步骤 5 次。

取适量试样加载于树脂柱。加入 2 mL 6 mol/L 盐酸溶液洗脱铜；重复上述步骤 10 次。加入 2 mL 2 mol/L 盐酸溶液洗脱铁；重复上述步骤 10 次。

加入 10 mL 0.5 mol/L 硝酸溶液洗脱，用溶样杯收集锌元素的洗脱液。将装有洗脱液的溶样杯开盖置于电热板上，120 °C 加热浓缩至 5 μ L~10 μ L。冷却至室温后，加入 2 mL~3 mL 2% 硝酸溶液溶解，待测。

表 4 锌纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	2 mol/L HNO ₃	20
洗柱	MQ-H ₂ O	20
洗柱与平衡	6 mol/L HCl	10
上样	6 mol/L HCl	1(可变)
淋洗杂质	6 mol/L HCl	10
洗脱 Cu	6 mol/L HCl	20
洗脱 Fe	2 mol/L HCl	20
收集 Zn	0.5 mol/L HNO ₃	10

5.5.2 提取方法比较

该方法具有低空白，耗时短，基本能把干扰元素 Fe 元素回收 90-95%，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 Zn 元素与其他集体元素分离开，且 Zn 元素的回收率在 95%以上。

5.5.4 仪器分析方法

本标准制订过程中锌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 Zn 同位素的信号，同位素接收峰的峰型等。测试时每个样品均采集 50 个数据点，设置每个数据点的积分时间为 5 s。为了减少 Zn 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。Zn 同位素测试的杯结构分别为：Low5(⁶²Ni)，Low4(⁶³Cu)，Low2(⁶⁴Zn)，C(⁶⁵Cu)，High2(⁶⁶Zn)，High4(⁶⁷Zn)，High3(⁶⁸Zn)。0.2 mg/L Zn 的 NIST SRM 683 Zn 标准溶液对应 ⁶⁶Zn 信号约 1.3 V。NIST SRM 3114 Cu 标准溶液按照 [Cu]：[Zn] = 1：1 加入。

表 5 MC-ICP-MS 工作参数

工作参数	调整值
------	-----

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 μL/min
每组测量次数	50
测量组数	1

在测试样品前，需要先准确测试 NIST SRM 683 Zn 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 683 Zn 纯标准溶液以确定测样前和测样过程中仪器保持稳定。NIST SRM 683 Zn 纯标准溶液的 Cu 同位素比值的内部精度约 0.04%~0.19% (2SE)，Zn 同位素比值均与文献值在误差范围内一致，说明 Nu Instruments Plasma 3 MC-ICP-MS 测试过程的稳定可靠。

5.5.5 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，我们同时增加处理两个空白样品（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 683 Zn 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 Zn 同位素的信号后，再测试空白样品的 Zn 同位素的信号；对比 NIST SRM 683 Zn 标样和空白样品的信号后，估计空白样品的 Zn 浓度约 120 pg。相对样品 500 ng 的上样量，空白 Zn 的影响可以忽略不计。

5.5.6 平行实验

每批样品测试时应包含样品总数 10% 的平行样品。

5.5.7 结果的计算和表示

在 Zn 同位素测试过程中，使用元素稀释法（Cu 做元素稀释剂，使用 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 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：

质量分馏因子用 β_{Zn} 表示，质量分馏因子的计算方法见式(14)：

$$\beta_{\text{Zn}} = \beta_{\text{Cu}} = \ln[R_{\text{Cu}}/r_{\text{Cu}}] / \ln[^{65}\text{M}/^{63}\text{M}] \quad (14)$$

式中：

R_{Cu} ——已知铜同位素比值标准溶液中的同位素比值，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。

锌同位素比值（ R 值）用 $R^x\text{Zn}$ 表示，同位素比值的计算方法见式(15)：

$$R^x\text{Zn} = r^x\text{Zn} [^x\text{M}/^{64}\text{M}]^{\beta_{\text{Zn}}} \quad (15)$$

式中：

$R^x\text{Zn}$ ——校正后的锌同位素比值，无量纲；

$r^x\text{Zn}$ ——仪器测量的锌同位素比值，无量纲；

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

β_{Zn} ——质量分馏因子，无量纲。

锌同位素比值（ δ 值）用 $\delta^x\text{Zn}$ 表示，锌同位素比值的计算方法见式 16：

$$\delta^x\text{Zn} = \left[\frac{R^x\text{Zn}_{\text{样品}}}{R^x\text{Zn}_{\text{标志物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (16)$$

式中：

$\delta^x\text{Zn}$ ——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，单位为‰；

$R^x\text{Zn}_{\text{样品}}$ ——样品的同位素比值，无量纲；

$R^x\text{Zn}_{\text{标志物质}}$ ——标准物质的同位素比值，无量纲。

结果保留两位小数。

5.5.8 方法精密度和正确度

由于目前国际上尚未报到土壤和沉积物标样的 Zn 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 Zn 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，通过筛选，最终选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6。

表6 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 (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 %
$\delta^{66}\text{Zn}$	0.54~13.03	0.078~0.142	0.078~0.172	1.24~9.33	0.55~9.87
$\delta^{67}\text{Zn}$	2.55~11.94	0.086~0.131	0.086~0.282	2.17~10.44	0.99~6.48
$\delta^{68}\text{Zn}$	1.82~10.68	0.109~0.143	0.125~0.561	1.78~10.72	1.62~11.29

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 7 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 8 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， $\delta^{66}\text{Zn}$ 的重复性限(r)≤0.142‰，再现性限(R)不大于 0.172‰， $\delta^{67}\text{Zn}$ 的重复性限(r)≤0.131‰，再现性限(R)不大于 0.282‰， $\delta^{68}\text{Zn}$ 的重复性限(r)≤0.143‰，再现性限(R)不大于 0.561‰，本标准对 Zn 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 7 不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差

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
$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)																		
天津地质中心	0.78	0.03	3.85	1.02	0.03	2.94	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	0.80	0.03	3.75	1.01	0.03	2.97	0.42	0.04	9.52	0.21	0.04	19.05	0.14	0.04	28.57	0.75	0.06	8.00
矿产资源研究所	0.84	0.04	4.76	1.01	0.02	1.98	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	0.78	0.02	2.56	1.01	0.02	1.98	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	0.81	0.02	2.47	1.02	0.04	3.92	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)	0.82	0.03	3.66	1.02	0.02	1.96	0.35	0.02	5.71	0.16	0.03	18.75	0.11	0.03	27.27	0.69	0.02	2.90
$\delta^{67}\text{Zn}$ (‰)																		
天津地质中心	1.22	0.03	2.46	1.62	0.03	1.85	1.51	0.03	1.99	0.21	0.03	14.29	0.95	0.04	4.21	0.42	0.05	11.90
中国科学院地球化学研究所	1.18	0.03	2.54	1.54	0.04	2.60	1.45	0.03	2.07	0.22	0.04	18.18	0.97	0.05	5.15	0.34	0.04	11.76
矿产资源研究所	1.24	0.06	4.84	1.55	0.04	2.58	1.44	0.03	2.08	0.22	0.03	13.64	0.99	0.07	7.07	0.32	0.01	3.13
天津大学	1.19	0.03	2.52	1.62	0.02	1.23	1.48	0.04	2.70	0.21	0.02	9.52	0.95	0.03	3.16	0.41	0.04	9.76
长安大学	1.18	0.04	3.39	1.54	0.04	2.60	1.44	0.04	2.78	0.22	0.03	13.64	0.97	0.04	4.12	0.34	0.05	14.71
中国地质大学 (武汉)	1.25	0.04	3.20	1.52	0.04	2.63	1.69	0.02	1.18	0.21	0.03	14.29	1.02	0.04	3.92	0.41	0.05	12.20

表 7 不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差（续）

	$\delta^{68}\text{Zn}$ (‰)																	
天津地质中心	1.50	0.02	1.33	1.99	0.03	1.51	1.76	0.04	2.27	0.29	0.03	10.34	1.28	0.03	2.34	0.57	0.04	7.02
中国科学院地球 化学研究所	1.60	0.03	1.88	2.02	0.03	1.49	1.75	0.04	2.29	0.25	0.05	20.00	1.26	0.04	3.17	0.50	0.04	8.00
矿产资源研究所	1.65	0.08	4.85	2.10	0.06	2.86	1.79	0.06	3.35	0.32	0.04	12.50	1.31	0.09	6.87	0.46	0.02	4.35
天津大学	1.50	0.01	0.67	2.02	0.01	0.50	1.75	0.03	1.71	0.29	0.01	3.45	1.30	0.03	2.31	0.54	0.04	7.41
长安大学	1.60	0.02	1.25	2.02	0.04	1.98	1.75	0.05	2.86	0.25	0.06	24.00	1.26	0.05	3.97	0.51	0.05	9.80
中国地质大学 (武汉)	1.62	0.05	3.09	2.03	0.05	2.46	2.24	0.02	0.89	0.29	0.02	6.90	1.33	0.04	3.01	0.53	0.04	7.55

表 8 不同浓度样品的平均相对误差和相对误差的标准偏差

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 (%)
δ ⁶⁶ Zn												
天津地质中心	0.78	2.68	1.02	1.67	1.16	1.09	0.16	8.35	0.58	5.79	0.25	9.26
中国科学院地球 化学研究所	0.80	0.25	1.01	0.67	1.15	0.66	0.15	2.71	0.61	0.36	0.24	2.70
矿产资源研究所	0.84	4.84	1.01	0.67	1.10	3.71	0.11	27.03	0.67	9.41	0.19	19.15
天津大学	0.78	2.05	1.01	1.33	1.15	0.07	0.15	0.50	0.60	2.53	0.24	5.62
长安大学	0.81	1.08	1.02	1.83	1.16	1.24	0.15	1.60	0.62	0.18	0.24	2.70
中国地质大学 (武汉)	0.82	2.13	1.02	1.83	1.14	0.65	0.14	8.24	0.68	11.04	0.27	16.54
平均相对误差	2.17		1.33		1.24		8.07		4.89		9.33	
相对误差的标准 偏差	1.57		0.55		1.28		9.87		4.63		7.07	
δ ⁶⁷ Zn												
天津地质中心	1.22	1.03	1.62	2.10	1.51	4.14	0.21	0.79	0.95	2.41	0.42	12.61
中国科学院地球 化学研究所	1.18	2.15	1.54	3.14	1.45	0.00	0.22	2.38	0.96	0.69	0.34	7.66
矿产资源研究所	1.24	3.10	1.56	2.20	1.45	0.23	0.22	3.97	1.00	2.58	0.33	12.16

表 8 不同浓度样品的平均相对误差和相对误差的标准偏差（续）

天津大学	1.19	1.05	1.62	1.89	1.48	1.72	0.21	1.59	0.95	2.58	0.41	10.36
长安大学	1.18	2.15	1.54	3.25	1.44	0.69	0.20	5.56	0.97	0.34	0.34	7.66
中国地质大学 (武汉)	1.25	3.51	1.52	4.51	1.69	16.78	0.21	0.79	1.02	5.15	0.42	12.16
平均相对误差	2.17		2.85		3.93		2.51		2.29		10.44	
相对误差的标准 偏差	1.02		0.99		6.48		1.91		1.72		2.29	
$\delta^{68}\text{Zn}$												
天津地质中心	1.50	2.28	1.99	0.50	1.76	0.30	0.29	11.99	1.28	3.66	0.57	13.00
中国科学院地球 化学研究所	1.59	3.48	2.03	1.33	1.75	0.27	0.25	4.65	1.26	5.17	0.50	0.00
矿产资源研究所	1.65	7.28	2.10	5.00	1.79	1.82	0.32	23.51	1.31	1.28	0.46	7.67
天津大学	1.50	2.50	2.02	1.17	1.75	0.08	0.29	9.43	1.30	1.90	0.54	8.33
长安大学	1.60	4.24	2.02	1.08	1.75	0.27	0.25	4.65	1.26	5.17	0.52	4.67
中国地质大学 (武汉)	1.62	5.44	2.03	1.58	2.25	28.15	0.29	10.07	1.33	0.23	0.53	6.00
平均相对误差	4.20		1.78		5.15		10.72		2.90		6.61	
相对误差的标准 偏差	1.90		1.62		11.29		6.95		2.08		4.31	

参 考 文 献

- [1] UNEP (2019). 《Global Heavy Metal Emission Inventory》.
- [2] International Zinc Association (2022). 《Zinc Flow Analysis》.
- [3] Zhang et al. (2021). "Zinc in battery technologies: A review". Journal of Power Sources.
- [4] WHO (2021). 《Guidelines for Zinc in Drinking-water》.
- [5] Chen et al. (2022). "Zn isotopes as tracers of mineralization processes". Geochimica et Cosmochimica Acta.
- [6] Cloquet et al. (2021). "Anthropogenic Zn isotope signatures in urban aerosols". Environmental Science & Technology.
- [7] Wang et al. (2023). "Zinc toxicity to soil enzymes: Meta-analysis". Soil Biology & Biochemistry.
- [8] 广东省生态环境厅 (2023). 《韶关土壤重金属污染调查报告》.
- [9] Chen, J.B., Gaillardet, J., Louvat, P. (2013) Zinc isotopes in the Seine River waters, France: A probe of anthropogenic contamination. Environmental Science & Technology, 47(3), 1231-1239.
- [10] Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M.F., Vanhaecke, F. (2008) Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 390(2), 451-463.
- [11] 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.
- [12] Moynier, F., Vance, D., Fujii, T., Savage, P. (2017) The isotope geochemistry of zinc and copper. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 82(1), 543-600.
- [13] Sossi, P.A., Nebel, O., Foden, J. (2015) Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. Earth and Planetary Science Letters, 422, 198-210.

- [14] Weiss, D.J., Mason, T.F.D., Zhao, F.J., Kirk, G.J.D., Coles, B.J., Horstwood, M.S. (2005) Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist*, 165(3), 703-710.
- [15] Conway, T. M., Rosenberg, A. D., Adkins, J. F., & John, S. G. (2013). A new method for precise determination of iron, zinc and cadmium stable isotope ratios in seawater by double-spike mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 793, 44-52.
- [16] Sossi, P. A., Nebel, O., O'Neill, H. S. C., & Moynier, F. (2020). Zinc isotope composition of the Earth and its behaviour during planetary accretion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 280, 263-280.
- [17] 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.

附件一 总结性报告

锌是人体必需的微量元素，但过量摄入会对健康造成危害。环境中锌的排放主要来自燃煤过程和锌冶炼工业，这些工业活动导致土壤锌污染，对生态环境和人体健康构成潜在威胁。准确识别污染源并追踪其迁移路径，已成为土壤锌污染防治的关键问题。

传统重金属溯源方法如多元统计模型等，往往依赖大量样本，且难以定量评估污染源贡献。相比之下，同位素示踪技术能够更精准地识别、解析和定量污染来源，是目前最直接有效的溯源手段。然而，经检索，目前国内外尚未建立针对土壤和沉积物中锌同位素测定的标准方法。为利用锌同位素技术精准识别土壤锌污染来源，亟需建立高精度的锌同位素测定标准。

本标准按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）及相关技术文件的要求编制。方法原理为：土壤和沉积物样品经酸消解后，通过阳离子交换树脂分离提纯锌，采用多接收电感耦合等离子体质谱仪（MC-ICP-MS）测量锌同位素离子流强度，并以铜为内标元素进行质量分馏校正，计算锌同位素比值（如 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ）。相较于现有国内外标准，本标准规定了单柱法前处理流程，有效提高了锌的全流程化学回收率，规范了测定体系，提升了数据的可靠性和可比性。

编制组按照相关技术导则要求，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。各实验室分别对不同锌含量水平的土壤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 683 Zn溶解后制备或选用已知锌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	本标准规定了锌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，统一表述为锌同位素组成测定
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	规范锌同位素组成表述	采纳	全文统一将锌同位素组成表述为 $\delta^{66}\text{Zn}$ 、 $\delta^{67}\text{Zn}$ 、 $\delta^{68}\text{Zn}$
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
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（6.6），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）

土壤和沉积物锌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 $\pm 0.05\%$)。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。

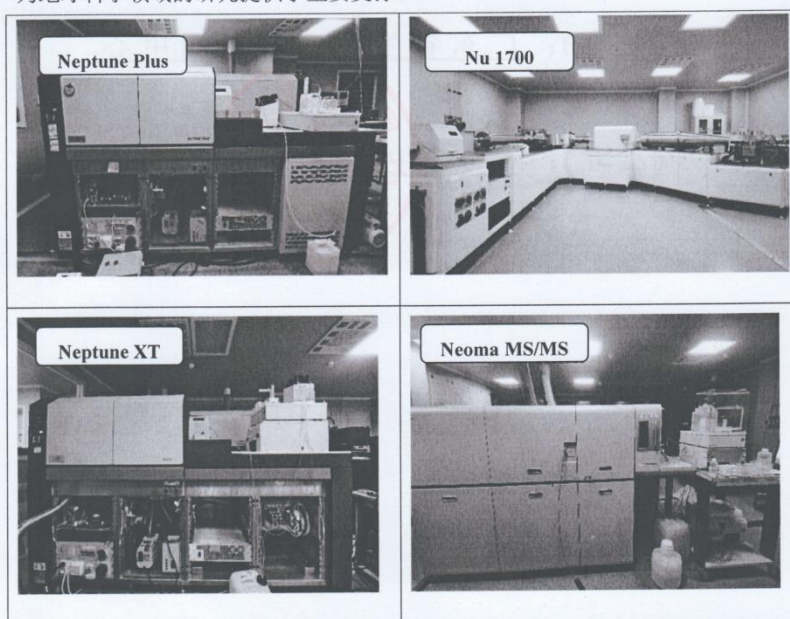


图1 中国地质大学(武汉)地质过程与成矿预测全国重点实验室拥有的各型多接收电感耦

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

HNO₃ 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 6M 盐酸溶液溶解, 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 6M 盐酸溶液溶解, 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 6M 盐酸溶液溶解, 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 1.6 mL 的阴离子交换树脂。依次用 20 mL 2M 硝酸溶液和 20 mL 超纯水清洗树脂。再次使用 10 mL 6M 盐酸溶液清洗以及平衡树脂柱。

取适量试样加载于树脂柱。加入 10 mL 6M 盐酸溶液洗脱杂质, 加入 20 mL 6M 盐酸溶液洗脱铜元素。加入 20 mL 2M 盐酸溶液洗脱铁元素。

加入 10 mL 0.5M 硝酸溶液洗脱, 用溶样杯收集锌元素的洗脱液。将装有洗脱液的溶样杯开盖置于电热板上, 120℃加热浓缩至 5μL~10μL。冷却至室温后, 加入 2~3mL 2%硝酸溶液溶解, 待测。

表 4 锌纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	2 mol/L HNO ₃	20
洗柱	MQ-H ₂ O	20
洗柱与平衡	6 mol/L HCl	10
上样	6 mol/L HCl	1(可变)
淋洗杂质	6 mol/L HCl	10



洗脱 Cu	6 mol/L HCl	20
洗脱 Fe	2 mol/L HCl	20
收集 Zn	0.5 mol/L HNO ₃	10

3.4 Zn 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~50μL/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 ⁶⁴Zn 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 0.3 μg/mL 的锌标准溶液 NIST SRM 683 Zn 中 ⁶⁴Zn 的信号强度约为 3V（Standard+X 锥）~7V（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 Zn 的浓度为 0.3 μg/mL，并加入浓度为 0.2 μg/mL 的 NIST SRM 3114 Cu 标准溶液作为内标进行仪器质量偏倚校正，采用 ⁶⁵Cu/⁶³Cu 同位素进行仪器质量歧视效应的在线校正，以保障 Zn 同位素比值测定结果的准确性。

表 5 Zn 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）	~1.0
射频功率/（W）	1200
积分时间/（S）	4.19
进样速度/（μL/min）	50
每组测量次数/（次）	45
测量组数/（组）	16

表 6 仪器接收器杯结构排列 (参考值*)

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 锌同位素比值的计算与质量歧视校正

锌同位素比值用 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 表示, 锌同位素比值的计算方法见式 1:

$$\delta^{66/64}\text{Zn} = \left[\frac{(R_{\text{Zn}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Zn}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中:

$\delta^{66/64}\text{Zn}$ ——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, 单位为‰;

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

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

同位素比值计算方法:

同位素比值用 R_{Zn} 表示, 同位素比值的计算方法见式 2:

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

式中:

R_{Zn} ——校正后的铊同位素比值, 无量纲;

r_{Zn} ——仪器测量的铊同位素比值, 无量纲;

${}^{66}\text{M}/{}^{64}\text{M}$ ——铊-66 与铊-64 的相对原子质量比值, 无量纲;

β_{Zn} ——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_{Zn} 表示, 质量分馏因子的计算方法见式 3:

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

式中:

R_{Cu} ——已知铜同位素比值标准溶液中的同位素比值, 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。



锌同位素比值结果：

样品中锌同位素比值结果用 $\delta^{66/64}\text{Zn} \pm 2\text{SD}$ 、 $\delta^{67/64}\text{Zn} \pm 2\text{SD}$ 、 $\delta^{68/64}\text{Zn} \pm 2\text{SD}$ 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 Zn 同位素分析方法的精密度验证数据

平行号		试样品					
		标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
$\delta^{66/64}\text{Zn}$ -J MC 平行 测定结果	1	0.80	1.05	1.13	0.15	0.70	0.29
	2	0.82	1.03	1.12	0.13	0.68	0.27
	3	0.87	1.00	1.18	0.14	0.69	0.27
	4	0.80	1.01	1.10	0.15	0.66	0.26
	5	0.78	1.01	1.15	0.13	0.67	0.25
	6	0.82	1.01	1.15	0.13	0.69	0.26
平均值		0.82	1.02	1.14	0.14	0.68	0.27
标准偏差		0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01
相对标准偏差 (%)		3.52	1.97	2.35	6.19	2.10	5.23
$\delta^{67/64}\text{Zn}$ -J MC 平行 测定结果	1	1.21	1.58	1.66	0.24	1.04	0.46
	2	1.26	1.55	1.69	0.24	1.01	0.47
	3	1.33	1.53	1.69	0.23	1.07	0.44
	4	1.23	1.47	1.68	0.20	0.97	0.38
	5	1.23	1.51	1.71	0.18	1.00	0.38
	6	1.23	1.47	1.73	0.18	1.03	0.36
平均值		1.25	1.52	1.69	0.21	1.02	0.41
标准偏差		0.04	0.04	0.02	0.03	0.04	0.05
相对标准偏差 (%)		3.45	2.84	1.42	12.98	3.59	12.07

平行号		试样品					
		标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
MC 平行 测定结 果	1	1.59	2.11	2.24	0.32	1.35	0.58
	2	1.62	2.09	2.27	0.29	1.34	0.56
	3	1.71	2.01	2.24	0.30	1.38	0.55
	4	1.58	1.99	2.22	0.29	1.29	0.49
	5	1.59	2.00	2.25	0.26	1.29	0.51
	6	1.61	1.99	2.26	0.26	1.33	0.49
平均值		1.62	2.03	2.24	0.29	1.33	0.53
标准偏差		0.05	0.05	0.02	0.02	0.04	0.04
相对标准偏差 (%)		2.92	2.68	0.80	8.39	2.69	6.96

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 的干扰分馏因子，可以使用样品和标样中掺杂的 Cu 的分馏因子对 Ni 干扰的分馏进行校正，然后再扣除它对 Zn 的干扰，最后用干扰校正的 Zn 同位素比值计算“真实 Zn 同位素比值”，进而得到 δ 值。

验证单位：天津大学

土壤和沉积物锌同位素测定方法验证报告

项目名称：土壤和沉积物中锌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、电热板及蒸发器小型设备齐全，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 Zn 标准溶液，“Zn 信号强度稳定在~2.9V。
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±1℃

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 1.6 mL 的阴离子交换树脂。依次用 20 mL 2M 硝酸溶液和 20 mL 超纯水清洗树脂。再次使用 10 mL 6M 盐酸溶液清洗以及平衡树脂柱。

取适量试样加载于树脂柱。加入 10 mL 6M 盐酸溶液洗脱杂质, 加入 20 mL 6M 盐酸溶液洗脱铜元素。加入 20 mL 2M 盐酸溶液洗脱铁元素。

加入 10 mL 0.5M 硝酸溶液洗脱, 用溶样杯收集锌元素的洗脱液。将装有洗脱液的溶样杯开盖置于电热板上, 120℃加热浓缩至 10 μL 。冷却至室温后, 加入 3 mL 2%硝酸溶液溶解, 待测。

表 4 锌纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	2 mol/L HNO_3	20
洗柱	MQ- H_2O	20
洗柱与平衡	6 mol/L HCl	10

上样	6 mol/L HCl	1
淋洗杂质	6 mol/L HCl	10
洗脱 Cu	6 mol/L HCl	20
洗脱 Fe	2 mol/L HCl	20
收集 Zn	0.5 mol/L HNO ₃	10

3.4 Zn 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 Zn 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 Zn 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 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，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 ^{64}Zn 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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的锌标准溶液中 ^{64}Zn 的信号强度约为 2.9V。内部监控标样为 IPGP Zn 和 NIST SRM 683 Zn。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 Zn 的浓度为 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，并加入浓度为 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 ERM AE647 Cu 标准溶液作为内标进行仪器质量偏差校正，采用 $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ 同位素进行仪器质量歧视效应的在线校正，以保障 Zn 同位素比值测定结果的准确性。

表 5 Zn 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)	1200
积分时间/ (S)	2.097
进样速度/ ($\mu\text{L}/\text{min}$)	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 锌同位素比值的计算与质量歧视校正

锌同位素比值用 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 表示，锌同位素比值的计算方法见式 1：

$$\delta^{66/64}\text{Zn} = \left[\frac{(R_{\text{Zn}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Zn}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中：

$\delta^{66/64}\text{Zn}$ ——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，单位为‰；

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

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

同位素比值计算方法：

同位素比值用 R_{Zn} 表示，同位素比值的计算方法见式 2：

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

式中：

R_{Zn} ——校正后的铊同位素比值，无量纲；

r_{Zn} ——仪器测量的铊同位素比值，无量纲；

${}^{66}\text{M}/{}^{64}\text{M}$ ——铊-66 与铊-64 的相对原子质量比值，无量纲；

β_{Zn} ——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_{Zn} 表示，质量分馏因子的计算方法见式 3：

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

式中：

R_{Cu} ——已知铜同位素比值标准溶液中的同位素比值，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。

锌同位素比值结果：

样品中铕同位素比值结果用 $\delta^{66\text{Eu}}/\text{Zn} \pm 2SD$ 、 $\delta^{67\text{Eu}}/\text{Zn} \pm 2SD$ 、 $\delta^{68\text{Eu}}/\text{Zn} \pm 2SD$ 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 Zn 同位素分析测试数据

平行号		试样品					
		标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
$\delta^{66\text{Eu}}/\text{Zn}$ -J MC 平行 测定结果	1	0.78	1.01	1.18	0.12	0.60	0.18
	2	0.76	1.01	1.15	0.15	0.63	0.26
	3	0.81	1.02	1.13	0.18	0.57	0.23
	4	0.76	1.03	1.09	0.16	0.57	0.29
	5	0.79	1.04	1.18	0.17	0.62	0.20
	6	0.79	0.97	1.14	0.12	0.60	0.29
平均值		0.78	1.01	1.15	0.15	0.60	0.24
标准偏差		0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.05
相对标准偏差 (%)		2.48	2.39	2.96	16.87	4.15	19.13
$\delta^{67\text{Eu}}/\text{Zn}$ -J MC 平行 测定结果	1	1.20	1.63	1.49	0.18	0.99	0.43
	2	1.17	1.64	1.51	0.21	0.94	0.45
	3	1.23	1.64	1.42	0.21	0.97	0.37
	4	1.15	1.62	1.43	0.19	0.94	0.44
	5	1.23	1.61	1.47	0.24	0.90	0.36
	6	1.18	1.58	1.53	0.21	0.93	0.40
平均值		1.19	1.62	1.48	0.21	0.95	0.41
标准偏差		0.03	0.02	0.04	0.02	0.03	0.04
相对标准偏差 (%)		2.74	1.41	2.96	9.99	3.33	9.22

平行号		试样品					
		标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
δ ⁶⁶ Fe ⁴ Zn-I MC 平行 测定结 果	1	1.50	2.02	1.72	0.29	1.27	0.59
	2	1.50	2.03	1.73	0.29	1.31	0.55
	3	1.49	2.02	1.77	0.29	1.28	0.52
	4	1.51	2.00	1.78	0.27	1.33	0.52
	5	1.47	2.03	1.78	0.30	1.33	0.58
	6	1.50	2.04	1.73	0.27	1.29	0.49
平均值		1.50	2.02	1.75	0.29	1.30	0.54
标准偏差		0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.04
相对标准偏差 (%)		0.92	0.68	1.59	4.30	1.97	7.14

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锌，可实现对土壤和沉积物中的锌同位素的测定。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

土壤和沉积物锌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精密分析，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 X7-1 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	FINB63635	0026371948	计量校准合格 出水电阻率：18.2MΩ 纯度符合要求
酸纯化器	Savillex 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1.6 mL的阴离子交换树脂。依次用20 mL 2M 硝酸溶液和

20 mL 超纯水清洗树脂。再次使用 10 mL 6M 盐酸溶液清洗以及平衡树脂柱。

取适量试样加载于树脂柱。加入 10 mL 6M 盐酸溶液洗脱杂质，加入 20 mL 6M 盐酸溶液洗脱铜元素。加入 20 mL 2M 盐酸溶液洗脱铁元素。

加入 10 mL 0.5M 硝酸溶液洗脱，用溶样杯收集锌元素的洗脱液。将装有洗脱液的溶样杯开盖置于电热板上，120℃加热浓缩至 5μL~10μL。冷却至室温后，加入 2~3mL 2%硝酸溶液溶解，待测。

表 4 锌纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	2 mol/L HNO ₃	20
洗柱	MQ-H ₂ O	20
洗柱与平衡	6 mol/L HCl	10
上样	6 mol/L HCl	0.4±0.6
淋洗杂质	6 mol/L HCl	10
洗脱 Cu	6 mol/L HCl	20
洗脱 Fe	2 mol/L HCl	20
收集 Zn	0.5 mol/L HNO ₃	10

3.4 Zn 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 Zn 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 Zn 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 0.2 μg/mL 锌标准溶液的 ⁶⁴Zn 信号强度约为 3.0V。每个样品重复测定 3 次，每次测定包含 50 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 Zn 同位素比值测定结果的准确性。

表 5 Zn 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)	0.83
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)	3

表 6 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	⁶⁵ Cu
High2	⁶⁶ Zn
High4	⁶⁷ Zn
High6	⁶⁸ Zn

3.4.2 锌同位素比值的计算与质量歧视校正

锌同位素比值用 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 表示，锌同位素比值的计算方法见式 1：

$$\delta^{66/64}\text{Zn} = \left[\frac{(R_{\text{Zn}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Zn}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中：

$\delta^{66/64}\text{Zn}$ ——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，单位为‰；

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

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

同位素比值计算方法：

同位素比值用 R_{Zn} 表示，同位素比值的计算方法见式 2：

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

式中：

R_{Zn} ——校正后的铀同位素比值，无量纲；

r_{Zn} ——仪器测量的铀同位素比值，无量纲；

${}^{66}\text{M}/{}^{64}\text{M}$ ——铀-66 与铀-64 的相对原子质量比值，无量纲；

β_{Zn} ——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_{Zn} 表示, 质量分馏因子的计算方法见式 3:

$$\beta_{Zn} = \beta_{Cu} = \ln[R_{Cu}/r_{Cu}]/\ln[{}^{65}M/{}^{63}M] \tag{3}$$

式中:

R_{Zn} ——已知铜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。

锌同位素比值结果:

样品中锌同位素比值结果用 $\delta^{66/64}Zn \pm 2SD$ 、 $\delta^{67/64}Zn \pm 2SD$ 、 $\delta^{68/64}Zn \pm 2SD$ 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 Zn 同位素验证数据

		试样品					
		标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
$\delta^{66/64}Zn$ - JMC 平行测定 结果	1	0.80	0.96	1.22	0.15	0.70	0.19
	2	0.78	1.01	1.19	0.10	0.64	0.21
	3	0.83	1.02	1.14	0.16	0.61	0.29
	4	0.81	1.00	1.15	0.20	0.55	0.19
	5	0.80	1.03	1.11	0.14	0.58	0.24
	6	0.82	1.09	1.15	0.14	0.61	0.29
平均值		0.81	1.02	1.16	0.15	0.61	0.23
标准偏差		0.02	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04
相对标准偏差 (%)		2.17	4.09	3.44	21.91	8.39	18.76
$\delta^{67/64}Zn$ - JMC 平行测定 结果	1	1.19	1.55	1.45	0.20	1.03	0.39
	2	1.24	1.53	1.35	0.20	0.89	0.41
	3	1.15	1.55	1.45	0.15	0.95	0.32

		试样品					
		标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
行测定 结果	4	1.17	1.46	1.47	0.25	1.00	0.30
	5	1.14	1.60	1.46	0.20	0.95	0.33
	6	1.19	1.54	1.46	0.19	0.98	0.30
平均值		1.18	1.54	1.44	0.22	0.97	0.34
标准偏差		0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05
相对标准偏差 (%)		3.19	2.69	2.84	11.63	4.57	14.11
868/84 Zn- JMC 平 行测定 结果	1	1.61	1.95	1.76	0.18	1.23	0.55
	2	1.61	2.06	1.70	0.24	1.33	0.43
	3	1.59	2.05	1.79	0.33	1.18	0.47
	4	1.59	2.05	1.70	0.33	1.23	0.58
	5	1.57	1.97	1.72	0.18	1.29	0.52
	6	1.62	2.05	1.82	0.23	1.29	0.59
平均值		1.60	2.02	1.75	0.25	1.26	0.51
标准偏差		0.02	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05
相对标准偏差 (%)		1.00	2.18	2.61	24.98	3.96	10.49

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，建议采用分批上样的方式：可先将样品溶解于 0.4 mL 溶液中上样，随后再以 0.6 mL 酸进行淋洗并继续上样。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）

土壤和沉积物锌同位素测定方法验证报告

项目名称：土壤和沉积物中锌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)

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 ^{64}Zn 的 信号强度约为 2.5V
台式高速离心机	Cenlec16K	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 1.6 mL 的阴离子交换树脂。依次用 20 mL 2M 硝酸溶液和 20 mL 超纯水清洗树脂。再次使用 10 mL 6M 盐酸溶液清洗以及平衡树脂柱。

取适量试样加载于树脂柱。加入 10 mL 6M 盐酸溶液洗脱杂质,加入 20 mL 6M 盐酸溶液洗脱铜元素。加入 20 mL 2M 盐酸溶液洗脱铁元素。

加入 10 mL 0.5M 硝酸溶液洗脱,用溶样杯收集锌元素的洗脱液。将装有洗脱液的溶样杯开盖置于电热板上,120℃加热浓缩至 5μL~10μL。冷却至室温后,加入 2~3mL 2%硝酸溶液溶解,待测。

表 4 锌纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	2 mol/L HNO ₃	20
洗柱	MQ-H ₂ O	20
洗柱与平衡	6 mol/L HCl	10
上样	6 mol/L HCl	1
淋洗杂质	6 mol/L HCl	10
洗脱 Cu	6 mol/L HCl	20
洗脱 Fe	2 mol/L HCl	20
收集 Zn	0.5 mol/L HNO ₃	10

3.4 Zn 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 Zn 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 μL/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⁶⁴Zn的信号强度约为2.5V。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Zn的浓度为0.2 μg/mL,并加入浓度为0.2 μg/mL的ERM AE647 Cu标准溶液作为内标进行仪器质量偏倚校正,采用⁶⁵Cu/⁶³Cu同位素进行仪器质量歧视效应的在线校正,以保障Zn同位素比值测定结果的准确性。

表5 Zn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 锌同位素比值的计算与质量歧视校正

锌同位素比值用 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 表示,锌同位素比值的计算方法见式1:

$$\delta^{66/64}\text{Zn} = \left[\frac{(R_{\text{Zn}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Zn}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中:

$\delta^{66/64}\text{Zn}$ ——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,单位为‰;

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

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

同位素比值计算方法:

同位素比值用 R_{Zn} 表示,同位素比值的计算方法见式2:

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

式中:

R_{Zn} ——校正后的铊同位素比值, 无量纲;

r_{Zn} ——仪器测量的铊同位素比值, 无量纲;

$^{66}M/^{64}M$ ——铊-66 与铊-64 的相对原子质量比值, 无量纲;

β_{Zn} ——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_{Zn} 表示, 质量分馏因子的计算方法见式 3:

$$\beta_{Zn} = \beta_{Cu} = \ln[R_{Cu}/r_{Cu}] / \ln[^{65}M/^{63}M] \quad (3)$$

式中:

R_{Zn} ——已知铜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。

铊同位素比值结果:

样品中铊同位素比值结果用 $\delta^{66/64}Zn \pm 2SD$ 、 $\delta^{67/64}Zn \pm 2SD$ 、 $\delta^{68/64}Zn \pm 2SD$ 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 Zn 同位素分析方法验证结果

平行号		试样品					
		标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
$\delta^{66/64}Zn$ -J MC 平行 测定结 果	1	0.75	1.00	1.22	0.14	0.58	0.22
	2	0.78	1.05	1.12	0.16	0.61	0.24
	3	0.82	0.99	1.16	0.18	0.55	0.27
	4	0.77	1.06	1.07	0.15	0.54	0.31
	5	0.81	0.98	1.21	0.19	0.59	0.20
	6	0.73	1.02	1.17	0.16	0.60	0.26
平均值		0.78	1.02	1.16	0.16	0.58	0.25
标准偏差		0.03	0.03	0.06	0.02	0.03	0.04
相对标准偏差 (%)		4.44	3.21	4.87	11.40	4.82	15.59
$\delta^{67/64}Zn$ -J	1	1.25	1.61	1.54	0.19	0.96	0.45

平行号		试样品					
		标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
MC 平行 测定结果	2	1.21	1.67	1.48	0.22	0.98	0.42
	3	1.25	1.60	1.51	0.23	0.92	0.39
	4	1.18	1.65	1.47	0.17	0.99	0.47
	5	1.20	1.59	1.50	0.26	0.88	0.34
	6	1.22	1.62	1.56	0.20	0.95	0.43
	平均值	1.22	1.62	1.51	0.21	0.95	0.42
标准偏差		0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05
相对标准偏差 (%)		2.29	1.90	2.29	15.06	4.31	11.12
$\delta^{68/64}\text{Zn-J}$ MC 平行 测定结果	1	1.48	2.01	1.76	0.30	1.25	0.62
	2	1.49	1.96	1.71	0.27	1.31	0.53
	3	1.52	2.00	1.80	0.31	1.26	0.57
	4	1.47	2.01	1.75	0.26	1.27	0.55
	5	1.53	2.02	1.81	0.33	1.26	0.61
	6	1.50	1.94	1.72	0.28	1.32	0.51
平均值		1.50	1.99	1.76	0.29	1.28	0.57
标准偏差		0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04
相对标准偏差 (%)		1.55	1.62	2.31	9.05	2.29	7.74

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。

验证单位：中国科学院地球化学研究所

土壤和沉积物锌同位素测定方法验证报告

项目名称：土壤和沉积物中锌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	SavilleX 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℃;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	Saville 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	Saville 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	Saville 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 1.6 mL 的阴离子交换树脂。依次用 20 mL 2M 硝酸溶液和 20 mL 超纯水清洗树脂。再次使用 10 mL 6M 盐酸溶液清洗以及平衡树脂柱。

取适量试样加载于树脂柱。加入 10 mL 6M 盐酸溶液洗脱杂质，加入 20 mL 6M 盐酸溶液洗脱铜元素。加入 20 mL 2M 盐酸溶液洗脱铁元素。

加入 10 mL 0.5M 硝酸溶液洗脱。用溶样杯收集锌元素的洗脱液。将装有洗脱液的溶样杯开盖置于电热板上，120°C 加热浓缩至 5 μL ~10 μL 。冷却至室温后，加入 2~3 mL 2% 硝酸溶液溶解，待测。

表 4 锌元素纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	2 mol/L HNO ₃	20
洗柱	MQ-H ₂ O	20
洗柱与平衡	6 mol/L HCl	10
上样	6 mol/L HCl	1(可变)
淋洗杂质	6 mol/L HCl	10
洗脱 Cu	6 mol/L HCl	20
洗脱 Fe	2 mol/L HCl	20
收集 Zn	0.5 mol/L HNO ₃	10

3.4 Zn 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 Zn 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 Zn 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。Zn 同位素测试的杯结构分别为: Low1 (⁶³Cu), Low2 (⁶⁴Zn), low1 (⁶⁵Zn), C (⁶⁶Zn), High1 (⁶⁷Zn), High2 (⁶⁸Zn)。在低分辨率模式下, 浓度为 0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的锌标准溶液中 ⁶⁴Zn 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 30 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 Zn 同位素比值测定结果的准确性。

表 5 Zn 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/ (μL/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	⁶³ Cu
Low2	⁶⁴ Zn
Low1	⁶⁵ Cu
C	⁶⁶ Zn
High1	⁶⁷ Zn
High2	⁶⁸ Zn

3.4.2 锌同位素比值的计算与质量歧视校正

锌同位素比值用 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 表示，锌同位素比值的计算方法见式 1：

$$\delta^{66/64}\text{Zn} = \left[\frac{(R_{\text{Zn}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Zn}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \tag{1}$$

式中：

$\delta^{66/64}\text{Zn}$ ——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，单位为‰；

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

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

同位素比值计算方法：

同位素比值用 R_{Zn} 表示，同位素比值的计算方法见式 2：

$$R_{\text{Zn}} = r_{\text{Zn}} \left[\frac{{}^{66}\text{M}}{{}^{64}\text{M}} \right]^{1/\beta_{\text{Zn}}} \tag{2}$$

式中：

R_{Zn} ——校正后的铀同位素比值，无量纲；

r_{Zn} ——仪器测量的铀同位素比值，无量纲；

${}^{66}\text{M}/{}^{64}\text{M}$ ——铀-66 与铀-64 的相对原子质量比值，无量纲；

β_{Zn} ——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_{Zn} 表示，质量分馏因子的计算方法见式 3：

$$\beta_{Zn}=\beta_{Cu}=\ln[R_{Cu}/r_{Cu}]/\ln[{}^{65}M/{}^{63}M] \tag{3}$$

式中：

R_{Cu} ——已知铜同位素比值标准溶液中的同位素比值，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。

锌同位素比值结果：

样品中锌同位素比值结果用 $\delta^{66/64}Zn\pm2SD$ 、 $\delta^{67/64}Zn\pm2SD$ 、 $\delta^{68/64}Zn\pm2SD$ 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 Zn 同位素验证数据

		试样品					
		标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
$\delta^{66/64}Zn-J$ MC 平行 测定结果	1	0.78	1.05	1.15	0.19	0.56	0.21
	2	0.80	1.00	1.20	0.13	0.68	0.23
	3	0.80	1.02	1.14	0.19	0.61	0.30
	4	0.79	1.00	1.15	0.13	0.67	0.23
	5	0.85	0.97	1.09	0.11	0.56	0.20
	6	0.78	1.00	1.19	0.13	0.59	0.24
平均值		0.80	1.01	1.15	0.15	0.61	0.24
标准偏差		0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04
相对标准偏差 (%)		3.37	2.70	3.41	24.09	8.31	15.17
$\delta^{67/64}Zn-J$ MC 平行 测定结果	1	1.19	1.57	1.40	0.22	0.95	0.37
	2	1.24	1.49	1.42	0.22	0.89	0.39
	3	1.15	1.53	1.50	0.19	1.03	0.32

		试样品					
		标准物质 1	标准物质 2	标准物质 3	实际样品 1	实际样品 2	实际样品 3
	4	1.17	1.49	1.44	0.22	1.00	0.34
	5	1.14	1.58	1.47	0.18	0.95	0.33
	6	1.19	1.58	1.47	0.26	0.96	0.30
平均值		1.18	1.54	1.45	0.22	0.97	0.34
标准偏差		0.03	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04
相对标准偏差 (%)		2.66	2.61	2.32	16.50	5.38	10.44
$\delta^{68/64}\text{Zn-J}$ MC 平行 测定结果	1	1.61	1.98	1.71	0.20	1.20	0.53
	2	1.61	2.06	1.75	0.24	1.30	0.43
	3	1.54	2.05	1.79	0.31	1.24	0.49
	4	1.59	2.02	1.72	0.30	1.23	0.50
	5	1.57	2.00	1.72	0.18	1.32	0.50
	6	1.60	2.05	1.80	0.26	1.26	0.55
平均值		1.60	2.02	1.75	0.25	1.26	0.50
标准偏差		0.03	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04
相对标准偏差 (%)		1.84	1.46	2.02	19.23	3.26	7.28

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锌同位素的测定，样品称样量可根据实际锌含量灵活调整（25 mg~350 mg），适配不同基质样品；

2. 优化建议：化学分离过程中，可根据样品基质复杂度适当调整淋洗溶液体积，进一步降低共存元素干扰；建议定期对阴离子交换树脂进行活化处理，保证分离效果稳定性；
3. 干扰控制：实验全程采用二次蒸馏试剂及超纯水，器皿经严格清洗，结合内标法校正仪器质量歧视效应，可有效消除试剂空白、器皿污染及仪器干扰对测试结果的影响。



验证单位：中国地质科学院矿产资源研究所

土壤和沉积物锌同位素测定方法验证报告

项目名称：土壤和沉积物中锌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)

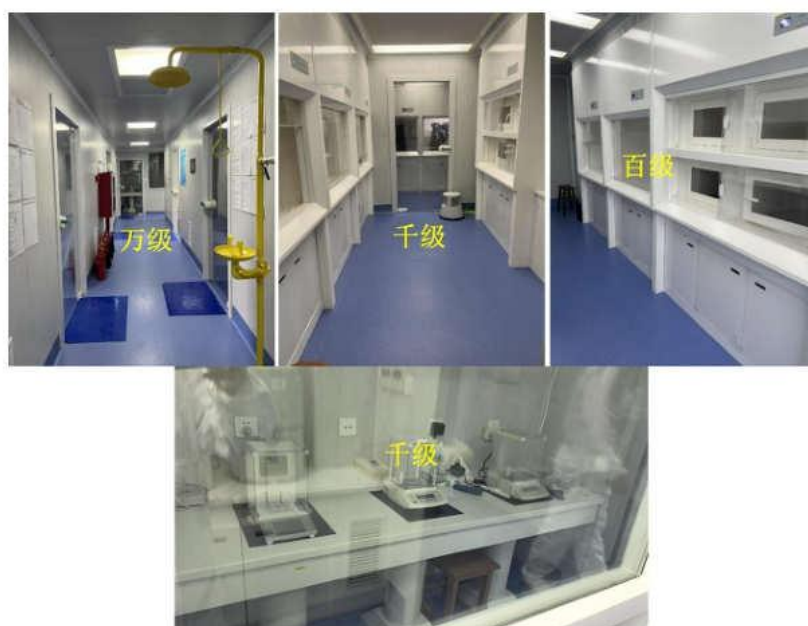


图3 中国地质科学院矿产资源研究所百千级超净实验室

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 1.6 mL 的阴离子交换树脂。依次用 20 mL 2M 硝酸溶液和 20 mL 超纯水清洗树脂。再次使用 10 mL 6M 盐酸溶液清洗以及平衡树脂柱。

取适量试样加载于树脂柱。加入 10 mL 6M 盐酸溶液洗脱杂质，加入 20 mL 6M 盐酸溶液洗脱铜元素。加入 20 mL 2M 盐酸溶液洗脱铁元素。

加入 10 mL 0.5M 硝酸溶液洗脱，用溶样杯收集锌元素的洗脱液。将装有洗脱液的溶样杯开盖置于电热板上，120℃加热浓缩至 5μL~10μL。冷却至室温后，加入 2~3mL 2%硝酸溶液溶解，待测。

表 4 锌纯化步骤

操作	介质	体积/mL
洗柱	2 mol/L HNO ₃	20
洗柱	MQ-H ₂ O	20
洗柱与平衡	6 mol/L HCl	10
上样	6 mol/L HCl	1(可变)
淋洗杂质	6 mol/L HCl	10
洗脱 Cu	6 mol/L HCl	20
洗脱 Fe	2 mol/L HCl	20
收集 Zn	0.5 mol/L HNO ₃	10

3.4 Zn 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 Zn 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 Zn 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 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 0.5 μg/mL 的铜标准溶液中 ⁶⁴Zn 的信号强度约为 7.5V。每个样品重复测定 3 次，每次测定包含 45 个循环。测试溶液中 Zn 的浓度为 0.5 μg/mL，0.5 μg/mL CAGS-Zn 作为测试基准，并加入浓度为 0.5 μg/mL 的 NIST SRM 3114 Cu 标准溶液作为内标进行仪器质量偏倚校正，采用 ⁶⁵Cu/⁶³Cu 同位素进行仪器质量歧视效应的在

线校正，以保障 Zn 同位素比值测定结果的准确性。

表 5 Zn 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	⁶³ Cu
Low2	⁶⁴ Zn
Low1	⁶⁵ Cu
C（中心杯）	⁶⁶ Zn
High1	⁶⁷ Zn
High2	⁶⁸ Zn
High3	
High4	

3.4.2 锌同位素比值的计算与质量歧视校正

锌同位素比值用 $\delta^{66/64}\text{Zn}$ 表示，锌同位素比值的计算方法见式 1：

$$\delta^{66/64}\text{Zn} = \left[\frac{(R_{\text{Zn}})_{\text{样品}}}{(R_{\text{Zn}})_{\text{标准物质}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰} \tag{1}$$

式中：

$\delta^{66/64}\text{Zn}$ ——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，单位为‰；

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

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

同位素比值计算方法：
 同位素比值用 R_{Zn} 表示，同位素比值的计算方法见式 2：

$$R_{Zn}=r_{Zn}\left[\frac{{}^{66}M/{}^{64}M}{\beta_{Zn}}\right] \tag{2}$$

式中：
 R_{Zn} ——校正后的铊同位素比值，无量纲；
 r_{Zn} ——仪器测量的铊同位素比值，无量纲；
 ${}^{66}M/{}^{64}M$ ——铊-66 与铊-64 的相对原子质量比值，无量纲；
 β_{Zn} ——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_{Zn} 表示，质量分馏因子的计算方法见式 3：

$$\beta_{Zn}=\beta_{Cu}=\ln[R_{Cu}/r_{Cu}]/\ln[{}^{65}M/{}^{63}M] \tag{3}$$

式中：
 R_{Zn} ——已知铜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。

铊同位素比值结果：
 CAGS-Zn 与 JMC 之间同位素差值为： $\delta^{66/64}Zn=-0.45\text{‰}$ 和 $\delta^{68/64}Zn=-0.96\text{‰}$ ，
 对测试结果统一相对于 JMC 表示，样品中铊同位素比值结果用 $\delta^{66/64}Zn\pm2SD$ 、
 $\delta^{67/64}Zn\pm2SD$ 、 $\delta^{68/64}Zn\pm2SD$ 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 Zn 同位素验证结果

平行号		试样品					
		标准物质	标准物质	标准物质	实际样品	实际样品	实际样品
		1	2	3	1	2	3
$\delta^{66/64}Zn$ - JMC 平 行测定 结果	1	0.78	0.98	1.09	0.11	0.63	0.19
	2	0.88	1.00	1.14	0.10	0.58	0.17
	3	0.80	1.02	1.05	0.09	0.73	0.20
	4	0.81	1.05	1.09	0.09	0.68	0.19

平行号		试样品					
		标准物质	标准物质	标准物质	实际样品	实际样品	实际样品
		1	2	3	1	2	3
	5	0.87	0.99	1.11	0.13	0.66	0.18
	6	0.88	1.00	1.14	0.14	0.75	0.18
平均值		0.84	1.01	1.10	0.11	0.67	0.19
标准偏差		0.04	0.02	0.03	0.02	0.06	0.01
相对标准偏差 (%)		4.50	2.50	3.44	2.10	6.31	1.05
$\delta^{67/64}\text{Zn-}$ JMC 平 行测定 结果	1	1.16	1.51	1.49	0.19	0.94	0.32
	2	1.31	1.55	1.41	0.22	0.87	0.31
	3	1.20	1.58	1.41	0.18	1.09	0.33
	4	1.19	1.62	1.45	0.22	1.02	0.32
	5	1.30	1.52	1.46	0.26	0.98	0.34
	6	1.30	1.55	1.46	0.24	1.07	0.33
平均值		1.24	1.55	1.44	0.22	0.99	0.32
标准偏差		0.06	0.04	0.03	0.03	0.07	0.01
相对标准偏差 (%)		6.82	4.24	2.92	2.85	8.20	1.08
$\delta^{68/64}\text{Zn-}$ JMC 平 行测定 结果	1	1.53	2.03	1.88	0.27	1.25	0.45
	2	1.74	2.10	1.68	0.33	1.15	0.44
	3	1.59	2.14	1.77	0.27	1.44	0.46
	4	1.57	2.19	1.81	0.34	1.35	0.45
	5	1.72	2.04	1.80	0.38	1.29	0.49
	6	1.72	2.10	1.77	0.34	1.38	0.48
平均值		1.65	2.10	1.79	0.32	1.31	0.46
标准偏差		0.08	0.06	0.06	0.04	0.09	0.02
相对标准偏差 (%)		9.18	6.03	6.53	4.36	10.30	1.94

5. 其他需要说明的问题

当样品中 Zn 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，尽量使得 Zn 的上样量超过 5 μg 。当上样量低于 1-2 μg 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 Zn 的分离纯化方法较为稳定。