

doi: 10.20236/j.CJIAC.2025.03.001

王中伟, 谢志宜, 赵志南, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)法测定土壤标准物质中的铊同位素组成[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(3): 305-314.

WANG Zhongwei, XIE Zhiyi, ZHAO Zhinan, et al. Determination of Thallium Isotope Composition of Soil Standard Material by Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(MC-ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025, 15(3): 305-314.

## 多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)法 测定土壤标准物质中的铊同位素组成

王中伟 谢志宜 赵志南 罗小玲 梁耀杰 沈丽冉 陈多宏

(广东省生态环境监测中心, 广州510308)

**摘要** 近年来,随着多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)和化学分离纯化技术的发展,铊(Tl)同位素被广泛应用于古气候演化和环境污染源示踪,逐渐成为当前金属稳定同位素地球化学研究热点之一。目前,在利用铊同位素开展土壤污染溯源研究时,用来衡量土壤样品中铊同位素测试准确性和精确性的标准物质主要是锰结核粉末(NOD-P-1、NOD-A-1)。然而,土壤与锰结核相比,铊的含量存在较大差异(如:锰结核中的铊含量大于80  $\mu\text{g/g}$ ,大部分土壤中的铊含量小于10  $\mu\text{g/g}$ )。因此,开展土壤样品中铊同位素测试时不适合选择锰结核粉末标准样品来监控数据质量。采用微波消解法消解3个国家土壤标准物质(GBW07564、GBW07980、GBW07406a),利用AG 1X8(75~38  $\mu\text{m}$ )树脂进行铊的化学分离纯化,铊的回收率不小于94%,实验中全流程Tl空白小于2 ng。通过MC-ICP-MS测试铊同位素时,采用内标法、标准-样品-标准交叉法与Baxter公式来校正仪器测试过程中的质量歧视效应。研究中 $\epsilon^{205}\text{Tl}_{997}$ 测试内精度优于 $\pm 0.32\text{‰}$  ( $n=48$ , 2SD)。GBW07564、GBW07980和GBW07406a的铊同位素组成分别为 $-1.75\text{‰} \pm 0.20\text{‰}$  ( $n=9$ , 2SD)、 $-0.57\text{‰} \pm 0.24\text{‰}$  ( $n=9$ , 2SD)、 $4.27\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$  ( $n=9$ , 2SD),变化在 $-1.8\text{‰} \sim 4.3\text{‰}$ ,大致为目前已知土壤铊同位素比值 $-2.5\text{‰} \sim 8.5\text{‰}$ 的中间值。选择的3个土壤标准物质化学成分均匀、铊同位素组成稳定,适合作为监控土壤铊同位素分析测试可靠性的标准物质。

**关键词** 铊同位素;多接收器电感耦合等离子体质谱法;土壤标准物质;Baxter法

**要点**

- 优化适应于土壤样品的铊化学分离纯化流程。
- 探讨铊同位素测试过程中质谱误差与基质元素的影响因素。
- 测定GBW07564、GBW07980和GBW07406a等3个土壤国家标准物质的铊同位素组成。

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2025)03-0305-10

铊(Tl)广泛分布于自然环境中,如以类质同像替换进入富钾矿物中,或以氧化物形式存在于沉积矿床中<sup>[1]</sup>。铊是一种剧毒重金属元素,其毒性远超铅、镉、汞,对于一个成年人的致死剂量约为12 mg/kg<sup>[2-6]</sup>,因而越来越受到关注。人类活动,如采矿、冶金和化石燃料的燃烧,致使大量的铊排放到自然环境中。在这些过程中,铊同位素会发生分馏<sup>[7-8]</sup>,使得排放到环境中的铊相对残渣更富集轻的铊同位素组成。因

此,铊同位素能够帮助我们了解铊在自然界中的迁移和转化过程,为环境保护和污染治理提供依据。

为了探究陨石中灭绝核素铅205衰变所产生的同位素变化,20世纪60年代开始对铊同位素进行测量。ANDERS等<sup>[9]</sup>使用同位素双稀释剂法与TIMS仪器测得的Tl同位素产生的误差较大约为1%。20世纪90年代,REHKÄMPER等<sup>[10]</sup>使用二阶段离子交换法与多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)

收稿日期:2024-11-28 修回日期:2024-12-30

基金项目:国家重点研发计划项目(2024YFE0202000)

作者简介:王中伟,男,高级工程师,主要从事环境中的重金属污染溯源研究。E-mail: yeswangzhongwei@163.com

测试铈同位素,使得误差大大减小,约为0.0.1%~0.02%。到了21世纪初,NIELSEN等<sup>[11]</sup>对T1的分离纯化流程做了进一步的改进,优化了分析方案,同样使用MC-ICP-MS测定水样中的铈同位素组成,样品的外部重现性达到±0.2%~±1.5%。在过去60年中,铈同位素主要应用于地学领域,标准样品多以硅酸盐岩和锰结核粉为主<sup>[6,10-16]</sup>。

近年来国内外学者在利用铈同位素研究环境中铈的生物地球化学循环时,均采用锰结核粉末和安山岩等岩石标准样品来监控铈同位素测试精度。例如,NIELSEN等<sup>[11]</sup>对天然含水样品进行铈同位素测试时,采用锰结核粉末(NOD-A-1)来监控铈同位素测试时的准确性。VANEK等<sup>[6,15]</sup>研究不同深度剖面的土壤,对美国地质调查局USGS安山岩标准物质AGV-2进行重复测定,得到了可靠的外部重现性数据,解释误差来源。但这些国际标准样品均不能完全反映土壤样品结果的准确性和精确性。锰结核粉末中铈的含量(>80 μg/g),而绝大部分土壤的铈含量很低(<10 μg/g)。此外,与岩石标准物质相比,土壤化学成分差异较大,尤其土壤中有机质含量丰富,导致土壤标准物质消解过程和铈的化学分离纯化流程不尽相同<sup>[11,13,16-17]</sup>。因此,在开展土壤样品铈同位素组成测试时,应该选择样品基质类似的标准物质来监测实验过程的准确性和精密度。目前仅少数学者对土壤标准物质的铈同位素组成进行报道<sup>[6,14,16-19]</sup>。然而,开展土壤样品铈同位素研究的前提是选择适宜的土壤标准物质,需要基质匹配、化学成分相似的标准物质。

因此,本研究拟选择3个国家土壤标准物质GBW07564、GBW07980和GBW07406a开展铈同位素组成测试研究。使用微波消解仪将样品完全消解,利用AG 1X8(75~38 μm)阴离子交换树脂进行铈的化学分离纯化,通过MC-ICP-MS测定铈同位素比值。测试过程中采用内标法、标样一样品一标样间

插法校正仪器的质量歧视效应。由于目前国内对于铈同位素研究刚刚起步,对于铈同位素在自然环境中不同储库的组成和分馏机制等研究有限。本研究通过标定土壤标准物质的铈同位素测试流程和比值,为我国研究自然土壤样品中的铈同位素打下基础,有利于进一步使用铈同位素开展环境中铈的生物地球化学循环研究。

## 1 实验部分

本研究的化学前处理过程和测试分析均在广东省生态环境监测中心土壤重金属同位素示踪监测实验室完成。利用Nu Plasma-III型多接收电感耦合等离子体质谱仪(英国Nu Instruments公司)测试铈同位素组成,该仪器配置了16个法拉第杯,测试过程中通过Aridus-3脱溶系统引入样品。样品的前处理过程在百级通风橱里面完成,实验室洁净度不低于千级。

### 1.1 实验材料和主要试剂

本研究使用AG 1X8(75~38 μm)阴离子交换树脂对土壤样品进行铈的化学分离纯化,纯化柱选择聚丙烯材质的化学层析柱(美国Bio-Rad公司)。除非另有说明,本研究采用国际铈同位素标准物质NIST SRM 997(美国国家标准局)作为标准溶液。铈同位素测试过程中同时选择GSB-T1(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)和锰结核粉末标准物质NOD-P-1(美国地质调查局)来监测验证本研究中铈同位素测试方法的可靠性。选择3个国家土壤标准物质GBW07564(GSS-73,贵州安顺土壤成分分析标准物质)、GBW07980(GSS-38,湖南郴州柿竹园矿区下游土壤成分分析标准物质)和GBW07406a(GSS-6a,广东阳春锡山钨锡多金属矿区土壤成分分析标准物质)开展铈同位素的组成测定研究。如表1所示,研究选择的3种土壤标准物质属于常见的土壤类型,铅、铈等化学组成有一定的浓度变化。

表1 GBW07564、GBW07980和GBW07406a土壤标准物质化学成分参考值  
Table 1 Reference value of composition GBW07564, GBW07980 and GBW07406a

Reference material number	Contents/%								Contents/(μg·g <sup>-1</sup> )	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti	Pb	Tl
GBW07564	49.13	21.67	0.46	1.55	-0.13	1.49	11.5	1.05	71	1.18
GBW07980	65.6	12.7	1.18	0.92	0.13	1.83	8.29	0.41	727	2.13
GBW07406a	45.35	26.63	0.13	0.2	-0.14	0.44	12.39	-	478	3.6

Note: The original data are from the official website of the State Bureau of Standards of China; <http://www.crmrm.com/>.

本研究用到的盐酸、硝酸均为市售,纯度为分析纯;其中盐酸需要经过DST-1000亚沸蒸馏装置(美国Saville公司)两次纯化,硝酸需要经过DST-1000亚沸蒸馏装置进行三次纯化;氢氟酸的纯度为优级纯,通过用瓶式亚沸蒸馏装置(法国Analab公司)进行两次纯化;液态溴采购自上海凌峰化学试剂有限公司。实验过程中的水为经过超纯水机(德国Merck公司)制备后的Milli-Q水,电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 土壤样品消解

从3个土壤标准样品中分别称取每份约300 mg(精确至0.1 mg)的试样3份,分别置于干净的PFA(聚四氟乙烯)消解罐中,再加入1:1的氢氟酸和浓硝酸,加盖拧紧,按照设定好的升温程序[(HJ 832—2017)《壤和沉积物金属元素总量的消解微波消解法》]进行消解。消解完毕,让消解罐缓慢地泄压放气后,将样品转移至15 mL的特氟龙罐中,放置于电热板上120 °C蒸干。再加入2 mL HCl(6 mol/L)溶解,随后120 °C蒸干,重复以上步骤以除尽消解液中的HF。最后加入3 mL HNO<sub>3</sub>(1 mol/L)-HCl(1 mol/L)-10%饱和溴水,加盖密闭后放置电热板上80 °C加热氧化反应5~12 h,待溶液冷却,在离心机上以4 000 r/min转速离心5 min,取上清液备用。本研究中每个标准物质的等分试样均经过单独的色谱柱进行化学分离,

这样结果就可以为整个方法的外部重现性提供估计值。

#### 1.2.2 铊的化学分离纯化

本研究采用的铊化学分离纯化流程优化了Nielsen、Baker、Owens等<sup>[11, 20-21]</sup>的方法,以保证适用于土壤样品(表2)。第一步,在树脂柱中加入0.35 mL提前清洗好的AG 1X8(75~38 μm)阴离子交换树脂,分别用2 mL HNO<sub>3</sub>(5 mol/L)交替Milli-Q水对树脂进行清洗3遍。再用0.5 mL SO<sub>2</sub>(6%)-HCl(0.1 mol/L)溶液淋洗树脂2遍,继续用Milli-Q水对树脂进行清洗1遍。加入4~6 mL HNO<sub>3</sub>(1 mol/L)-HCl(1 mol/L)-1%饱和溴溶液直至树脂表层淡黄色,调节树脂环境,使树脂中介质为HNO<sub>3</sub>(1 mol/L)-HCl(1 mol/L)-1%饱和溴溶液。上样前,在电热板开盖加热样品5 min,尽量去除饱和溴水,1~2 mL HNO<sub>3</sub>(1 mol/L)-HCl(1 mol/L)-1%饱和溴溶液上样后,用2 mL HNO<sub>3</sub>(2 mol/L)清洗6遍,洗脱Pb等基质离子,再用Milli-Q水对树脂进行清洗1遍。用柱子盖子堵住下管口,加入1 mL SO<sub>2</sub>(6%)-HCl(0.1 mol/L)溶液并与样品充分混合均匀,使其还原反应时间1 h。最后用PFA杯接下样品,继续用3 mL SO<sub>2</sub>(6%)-HCl(0.1 mol/L)溶液淋洗树脂,将铊完整收集。将收集的铊溶液蒸至10 μL后,保存备用等待测试。

表2 土壤样品中Tl的分离纯化流程(改自NIELSEN等<sup>[11]</sup>)

Table 2 Separation and purification process of Tl in soil samples (Modified from Nielsen, et al<sup>[11]</sup>)

Reagent	Consumption	Purification step
Anionic resin(75-38 μm)	0.35 mL	Add resin
5 mol/L HNO <sub>3</sub> and pure water	2 mL each time, 3 times	Cleaning resin
SO <sub>2</sub> (6%)-HCl(0.1 mol/L)	0.5 mL each time, 2 times	Cleaning resin
HNO <sub>3</sub> (1 mol/L)-HCl(1 mol/L)-1% saturated bromine solution	6 mL	Balanced resin
Sample	1 mL	Add sample
HNO <sub>3</sub> (2 mol/L) and pure water	12 mL	Rinse impurities
Pure water	2 mL	Rinse impurities
SO <sub>2</sub> (6%)-HCl(0.1 mol/L)	1 mL	Reduction reaction for 1 hour
SO <sub>2</sub> (6%)-HCl(0.1 mol/L)	3 mL	Collect thallium

#### 1.2.3 质谱测试

MC-ICP-MS仪器的其他工作参数如表3所示,本实验在以下分析方法中进行:<sup>203</sup>Tl-L3、<sup>204</sup>Pb-L2、<sup>205</sup>Tl-L1、<sup>206</sup>Pb-AX、<sup>207</sup>Pb-H1和<sup>208</sup>Pb-H2。通过内标法、SSB法用于质量歧视校正,样品和标准品溶液中加入NIST SRM 981 Pb,样品和标准品溶液的Pb和Tl按照10:1的浓度相匹配。使用经认证的<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb比率对<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl比率的仪器质量偏差进

行在线校正。在每个样品测试之前和之后直接测量铊标准物质来消除质量偏倚漂移得到最终数据。铊同位素的组成目前采用样品相对于标准物质的万分偏差( $\epsilon^{205}\text{Tl}$ )来表示:

$$f = \ln(R/r) / \ln(m_1/m_2) \quad (1)$$

式中, $(^{205}\text{Tl} \text{ 和 } ^{203}\text{Tl})_{\text{样品}}$ 表示样品中<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl的比值, $(^{205}\text{Tl} \text{ 和 } ^{203}\text{Tl})_{\text{标准}}$ 表示样品测试前后两个相邻标样



表3 仪器工作参数

Table 3 Instrument operating parameters

Parameters	Condition	Parameters	Condition
Working voltage/V	6 000	Cooling gas(Ar)flow/ (L·min <sup>-1</sup> )	13
RF power/W	1 300	Auxiliary gas(Ar) flow/(L·min <sup>-1</sup> )	1
Sampling cone	Nickel cone	Collision gas(Ar) flow/(L·min <sup>-1</sup> )	3.03
Sample flow rate/ (mL·min <sup>-1</sup> )	0.1	Sample concentration/ (ng·mL <sup>-1</sup> )	2

<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl比值的平均值。本研究选择NIST-97 Tl作为测试标准,其<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl推荐比值为2.3871±0.0010<sup>[22]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铊同位素质量歧视校正

指数定律最初由RUSSELL等<sup>[23]</sup>提出,广泛用于MC-ICP-MS测定的放射性和稳定同位素数据质量歧视效应校正<sup>[12]</sup>。指数定律的质量分馏系数*f*计算如式(2)所示:

$$f = \ln(R/r) / \ln(m_1/m_2) \quad (2)$$

式中,*R*和*r*分别为核素质量*m*<sub>1</sub>和*m*<sub>2</sub>的同位素比值的理论“真值”和“测定值”。指数定律的质量歧视校正假设作为一种元素(例如<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb)计算的*f*值可用于校正另一种元素的质量歧视(例如<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl)。然而,MARÉCHA等<sup>[24]</sup>观察到,Cu和Zn的混合溶液收集的同位素数据不符合指数定律预测的关系,因为*f*<sub>Cu</sub>≠*f*<sub>Zn</sub>,基于此,他们建议使用实际观察到的*f*<sub>Cu</sub>和*f*<sub>Zn</sub>之间的关系来校正同位素质量歧视。NIELSEN等<sup>[11]</sup>的研究也发现实际使用MC-ICP-MS测试过程中*f*<sub>208/206</sub>≠*f*<sub>205/203</sub>(208/206指的是<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb,205/203指的是(<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl,下同)。

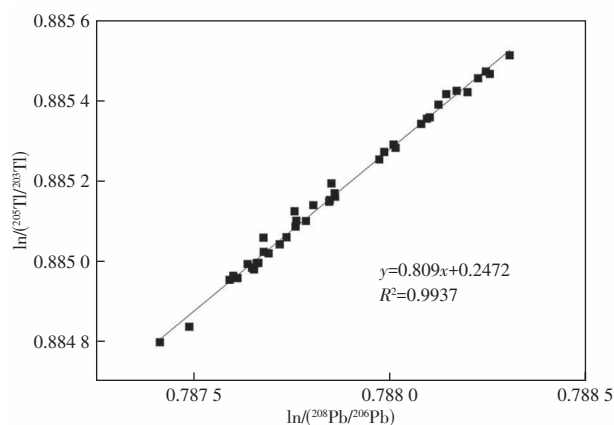
本文通过对标准溶液NIST SRM 997和NIST SRM 981,即铊和铅的标准混合溶液的铊同位素数据分析,探讨仪器中*f*<sub>208/206</sub>与*f*<sub>205/203</sub>的关系。假设*f*<sub>208/206</sub>=*f*<sub>205/203</sub>,则ln(<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb)与ln(<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl)之间的线性关系的斜率应为:

$$b = \ln \left[ \frac{M(^{205}\text{Tl})/M(^{203}\text{Tl})}{M(^{208}\text{Pb})/M(^{206}\text{Pb})} \right] / \ln \left[ \frac{M(^{205}\text{Tl})/M(^{203}\text{Tl})}{M(^{208}\text{Pb})/M(^{206}\text{Pb})} \right] = 1.0147 \quad (3)$$

图1显示ln<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb与ln<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl之间的线性关系的斜率为0.809。与假设的斜率存在偏差,说明测试过程中*f*<sub>208/206</sub>≠*f*<sub>205/203</sub>。若使用*f*<sub>208/206</sub>来校正铊同位素数据将导致数据的不准确,因此本文利用ln(<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb)与ln(<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl)之间的线性关系,计

算<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl的校正因子,再对铊同位素比值进行校正,具体计算参见BAXTER等<sup>[25]</sup>推导过程。铊同位素值通常以ε表示,以NIST SRM 997为标准,本文采用测试过程中样品相邻的标准溶液NIST SRM 997的铊同位素比值平均值作为计算ε时的NIST SRM 997标准比值。因此本文在进行铊同位素质量歧视校正时,使用Baxter方法将铅同位素作为内标来校正质量偏差,然后在SSB方法中进行外部校正,计算过程见方程式(3)、(4),计算结果见表4。由表4可见,当使用铅的分馏系数*f*<sub>208/206</sub>来对铊同位素数据进行校正,将导致结果有较大的偏差,而改进方法的铊同位素组成,更接近目前WANG等<sup>[26]</sup>报道过的铊同位素组成。

$$\frac{\left( \frac{^{205}\text{Tl}}{^{203}\text{Tl}} \right)_{\text{sample, correct}}}{\left( \frac{^{205}\text{Tl}}{^{203}\text{Tl}} \right)_{\text{NIST 997, recommended}}} = \left( \frac{^{205}\text{Tl}}{^{203}\text{Tl}} \right)_{\text{sample, measured}} \times e^a \times \left( \frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \right)^b \quad (4)$$

图1 ln(<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb)与ln(<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl)的拟合曲线与R<sup>2</sup>Figure 1 Fitting curves of ln(<sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb) and ln(<sup>205</sup>Tl/<sup>203</sup>Tl), R<sup>2</sup>.表4 本研究中GSB Tl和NOD-P-1的铊同位素组成测定结果  
Table 4 Tl isotopic compositions of GSB Tl and NOD-P-1 in this study

Sources	Items	ε <sup>205</sup> Tl±2SD	
		GSB	NOD-P-1
WANG <sup>[16,26]</sup>	Average	0.8	3.3
	2SD	0.7	0.7
REHKÄMPER <sup>[13]</sup>	Average		0.5
	2SD		
This study(SSB+IS)	Average	0.58	2.39
	2SD	0.18	0.20
This study(SSB+Baxter)	Average	0.56	2.54
	2SD	0.34	0.32

## 2.2 精确度与准确度实验

在测试之前,必须确保仪器处于最佳操作状态,选用Tl同位素标准溶液NIST SRM 997监控仪器的稳定性。经过重复测试NIST 997,如图2所示, $\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{NIST SRM 997}}=0.00\pm 0.32\text{‰}$ (2SD,  $n=48$ )确认测试结果的可靠性与精确度,而在测试该标准物质过程中,从图2中明显看到该物质的均匀性一般,该数值客观上反映了测试的随机误差和标准物质的不均匀性引起的数据波动,但当均匀性检验标准数据的2SD小到一定程度,可说明其测量值都落在规定的不确定度范围内,这样可以认为测试的标准物质是均匀的,则表示仪器处于稳定状态,适合进行样品的测试<sup>[27]</sup>。首先对实验室内部标准溶液GSB-Tl(国家有色金属及电子材料分析测试中心)进行铊同位素测试,只有当GSB-Tl相对国际标准物质NIST SRM 997的铊同位素测试结果稳定且在推荐范围内,此时说明仪器状况良好,然后再开始测试实际样品。表4列出了本研究测试过程中GSB-Tl相对国际标样NIST SRM 997的铊同位素结果, $\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{GSB-Tl}}=0.56\text{‰}\pm 0.34\text{‰}$ ( $n=9$ , 2SD),与前人报道的铊同位素组成在误差范围内一致<sup>[16, 26, 28]</sup>。本研究中,土壤标准物质样品前处理全流程Tl空白小于2 ng,前处理过程中Tl回收率不小于94%,均满足同位素测试要求。

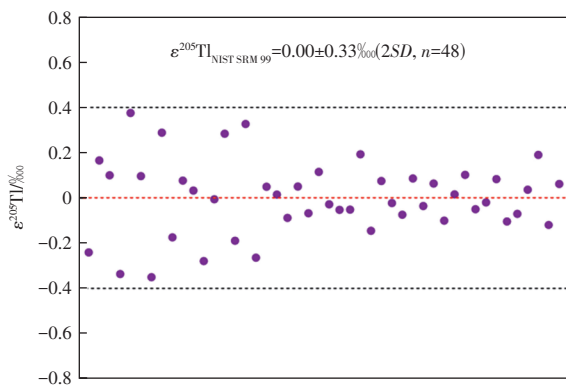


图2 MC-ICP-MS仪器测试期间稳定性

Figure 2 Stability during MC-ICP-MS instrument testing.

为了进行精确度与准确度的比较,对USGS标准参考物质NOD-P-1进行了多次铊同位素分析,其同位素组成为 $\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{NOD-P-1}}=2.54\text{‰}\pm 0.32\text{‰}$ ( $n=12$ , 2SD),如表4所示。该值相比起WANG等<sup>[16]</sup>( $\epsilon^{205}\text{Tl}=3.3\text{‰}\pm 0.7\text{‰}$ )的结果略偏低。但这种差异不太可能是由分析误差造成的,原因为:1) 锰结核粉末样品具有非常高的铊基质比;2) 本研究中从样品中分离的铊部分基本上不含铅。因此

这种差异更有可能反映了NOD-P-1样品粉末的不均匀性,或者是所使用的样品溶解技术不同而引起的<sup>[11]</sup>。在这项研究当中,锰结核粉末称量约300 mg,使用与土壤样品相同的微波消解方式加入1:1的浓氢氟酸和浓硝酸消解后,电热板120 °C蒸干,转换介质后加入2 mL HCl(6 mol/L)溶解。而WANG等<sup>[16]</sup>使用2 mL HCl(6 mol/L)在电热板上120 °C溶解2~3 d, REHKÄMPER等<sup>[13]</sup>仅称量约20 mg,使用HCl(6 mol/L)在温热的电热板上浸取15~30 min。标准参考物质NOD-P-1的外部重现性为 $\epsilon^{205}\text{Tl}_{\text{NOD-P-1}}=2.54\text{‰}\pm 0.32\text{‰}$ ( $n=12$ , 2SD),该值代表了数据集的估计误差,这种不确定性解释了所有可能的误差来源,包括样品溶解、离子交换色谱和质谱程序等<sup>[6]</sup>。

## 2.3 质谱误差与基质元素的影响

质谱误差是由化学纯化后铊组分中的样品残留少部分铅,样品引入系统的记忆效应或由于峰尾拖尾效应而导致的基线测量值不足而产生<sup>[29]</sup>。最严重的质谱误差可能来自于样品纯化后铊组分中残留少部分铅的存在,因为该铅与作为内标加入到样品中的SRM 981 Pb混合将会产生错误质量偏差校正的铊比率。因此实验人员要确保进行洗脱后的样品中基本不含铅。本研究中利用广东省生态环境监测中心土壤重金属同位素示踪监测实验室NexION 2000-B型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国PerkinElmer)进行浓度检测,确定纯化后的样品中除铊外的铅浓度足够低(表5)。仪器记忆影响和基线测量中可能存在的不足引起的误差被认为是可以忽略的,因此在测量之间用空白溶液冲洗以有效消除记忆效应<sup>[30]</sup>。除了SRM 981 Pb之外,没有额外的Pb被引入仪器中用于质量歧视校正,因此仪器记忆效应并不会限制该方法的准确度。Nu Plasma仪器具有出色的丰度灵敏度,峰拖尾效应导致的质谱误差可忽略不计<sup>[29]</sup>。

自然界中铊有两种稳定同位素<sup>203</sup>Tl和<sup>205</sup>Tl,质量数均大于180,其同量异位素干扰和多原子(或化合物)离子干扰很小<sup>[31]</sup>,铊同位素测试过程中的干扰主要来自于样品本身的基质效应。柴锦捷等<sup>[28]</sup>对土壤、岩石样品洗脱基质元素溶液进行进一步分析并绘制淋洗曲线,其结果表明来自<sup>163</sup>Dy<sup>40</sup>Ar、<sup>165</sup>Ho<sup>40</sup>Ar、<sup>187</sup>Re<sup>16</sup>O、<sup>189</sup>Os<sup>16</sup>O、<sup>202</sup>Hg<sup>1</sup>H、<sup>204</sup>Hg<sup>1</sup>H和<sup>204</sup>Pb<sup>1</sup>H等多原子离子团的干扰,以及绝大多数基质元素能在洗脱杂质的步骤中尽可能地去除。本实验的土壤或岩

表5 土壤、锰结核粉末样品溶液纯化后离子浓度与Tl浓度比值

Table 5 The ratio of ion concentration to Tl concentration after purification of soil and manganese nodule sample solution

Number	Na/Tl	Mg/Tl	Al/Tl	Ca/Tl	Mn/Tl	Fe/Tl	Cu/Tl	Zn/Tl	Pb/Tl
GBW07980-1 <sup>a</sup>	0.254 8	0.034 3	0.056 0	0.233 9	0.000 0	0.072 1	0.000 6	0.362 0	0.001 3
GBW07980-2 <sup>a</sup>	0.049 0	0.014 2	0.043 5	0.090 3	0.000 0	0.047 4	0.000 6	0.071 1	0.001 0
GBW07980-3 <sup>a</sup>	0.054 5	0.017 3	0.013 5	0.068 4	— <sup>b</sup>	0.034 7	0.000 7	0.076 1	0.000 7
GBW07406a-1 <sup>a</sup>	0.101 9	0.014 1	0.019 7	0.099 1	0.000 0	0.039 2	0.000 2	0.064 2	0.001 4
GBW07406a-2 <sup>a</sup>	0.040 5	0.006 0	0.038 8	0.058 4	0.000 0	0.109 3	0.000 2	0.083 1	0.000 3
GBW07406a-3 <sup>a</sup>	0.122 5	0.020 9	0.173 2	0.116 8	0.000 0	0.141 7	0.000 7	0.102 1	0.001 2
GBW07564-1 <sup>a</sup>	0.108 2	0.056 8	0.420 7	0.216 7	0.000 2	0.296 9	0.000 7	0.153 4	0.001 1
GBW07564-2 <sup>a</sup>	0.125 2	0.083 0	0.744 9	0.091 4	0.000 8	0.386 5	0.001 0	0.137 2	0.001 3
GBW07564-3 <sup>a</sup>	0.107 1	0.027 5	0.046 8	0.156 2	— <sup>b</sup>	0.113 5	0.002 7	0.180 5	0.001 4
NOD-P-1	0.017 4	0.005 7	0.009 6	0.054 5	0.000 1	— <sup>b</sup>	0.000 6	0.035 1	0.000 4

Note: <sup>a</sup> Each soil samples have three duplicate samples, so the sample number is divided with “-1, -2, -3”; <sup>b</sup> corresponding ion concentration is not detected in the sample, so did not display the concentration of the ions and Tl ratio.

石样品纯化后已去除大部分基质离子或其含量较低, Fe、Al、Ca等主量元素的相对含量较高。姚洵等<sup>[32]</sup>研究发现Mn含量过高会干扰Tl的光谱强度,而其他元素的残留对Tl同位素检测的影响可忽略不计,所以需要尽可能将Mn去除,表5给出了纯化后主要离子浓度与Tl浓度的比值,从表中数据可以看出,经过分离纯化后的Mn的含量极低,对测试结果不造成干扰。

#### 2.4 土壤标准物质铊同位素组成测定结果

本研究测试的土壤标准物质GBW07564、GBW07980和GBW07406a相对于国际标准物质NIST SRM 997的铊同位素组成如表6所示。其中GBW07564为贵州安顺土壤,铊同位素组成为 $\epsilon^{205}\text{Tl} = -1.75\text{‰} \pm 0.20\text{‰} (n=9, 2SD)$ ; GBW07980为湖南郴州柿竹园矿区下游土壤,铊同位素组成为

$\epsilon^{205}\text{Tl} = -0.57\text{‰} \pm 0.24\text{‰} (n=9, 2SD)$ ; GBW07406a为广东阳春锡山钨锡多金属矿区土壤,铊同位素组成为 $\epsilon^{205}\text{Tl} = 4.27\text{‰} \pm 0.16\text{‰} (n=9, 2SD)$ 。

标准物质成分均匀、同位素组成稳定,是判断其能否作为同位素分析测试标准物质的基本要求。分析发现,本研究测定的3种土壤标准物质化学成分较为均匀(表1)。为了验证其铊同位素组成是否稳定,将3个标准物质分别分为3份,独立进行消解、化学分离和同位素测试。实验结果如表6所示,同一个标准样品经3次独立重复消解、化学分离和同位素测试后,铊同位素组成均在误差范围内。因此,本研究选择的3个土壤标准物质成分均匀,且具有相对稳定的铊同位素组成,适合作为标准物质被用来监控土壤铊同位素分析测试时的准确性。

表6 土壤标准样品铊同位素组成(相对于NIST SRM 997)

Table 6 Tl isotopic composition of soil standard samples (Relative to NIST SRM 997)

Number	Tl content/( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\epsilon^{205}\text{Tl}/\text{‰}$			2SD/ $\text{‰}$		n
		Measured	Average	Measured	Average		
GBW07564	1.18	-1.73	-1.82	-1.75	0.16	0.27	9
		-1.70			0.17	0.20	
GBW07980	2.13	-0.45	-0.60	-0.57	0.40	0.20	9
		-0.66			0.11	0.24	
GBW07406a	3.60	4.22	4.07	4.27	0.23	0.15	9
		4.51			0.09	0.16	

#### 2.5 3个标准样品中铊同位素组成分析

为了保证样品测试时更具代表性,所选择标准样品的铊同位素组成应在自然界土壤样品铊同位素组成范围内。已有学者开展了关于土壤样品铊同位素的研究,获得了不同组成和风化成土条件下形成

的土壤样品铊同位素数据<sup>[17-18,33-35]</sup>。NIELSEN等<sup>[17]</sup>研究认为黄土中的铊同位素组成被认为可近似代表大陆上地壳的平均铊同位素组成,该文献报道中指出黄土的铊同位素变化范围较窄,来自亚洲的黄土 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值 $-2.3\text{‰} \sim -1.8\text{‰}$ ,而欧洲黄土的



$\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值分别为 $-2.5\text{‰}$ 和 $-2.2\text{‰}$ ,略低于亚洲黄土。VANĚK等<sup>[34]</sup>分析了森林和草甸的土壤剖面中不同层位铊同位素的垂直分布,发现二者不同层位的土壤有不同的铊同位素组成,森林表层土壤数据的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值 $2.5\text{‰}\sim 3.3\text{‰}$ ,草甸表层土壤的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值 $3.6\text{‰}\sim 7.2\text{‰}$ , $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值偏高,这由于土壤风化过程,较重的 $^{205}\text{Tl}$ 优先积累,而植物对 $^{203}\text{Tl}$ 的优先吸收及其在植物体内的富集, $^{205}\text{Tl}$ 就富集于表面土壤之中,因此测得 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值偏高。总体上看,自然界土壤的 $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 变化范围较大,主要分布在 $-2.5\text{‰}\sim 7.2\text{‰}$ ,如图3所示。Micheal等报道来自中国土壤样品石灰岩(GBW07404) $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值 $-2.5\text{‰}\sim -1.8\text{‰}$ 。WANG等<sup>[16]</sup>发布的中国土壤样品黄色红壤(GBW07406) $\epsilon^{205}\text{Tl}$ 值为 $-2.4\text{‰}\sim -2.0\text{‰}$ 。

本研究测定的GBW07564、GBW07980和GBW07406a等3个土壤国家标准物质的铊同位素组成分别为: $-1.75\text{‰}\pm 0.20\text{‰}(n=9, 2SD)$ 、 $-0.57\text{‰}\pm 0.24\text{‰}(n=9, 2SD)$ 和 $4.27\text{‰}\pm 0.16\text{‰}(n=9, 2SD)$ 。这些土壤标准物质的铊同位素组成比值在 $-1.8\text{‰}\sim 4.3\text{‰}$ (图3),包含在自然界土壤铊同位素的比值变化范围内。本研究测定的3个国家土壤标准样品成分均一、铊同位素组成稳定,可以用作监控土壤样品铊同位素测试时的标准物质。

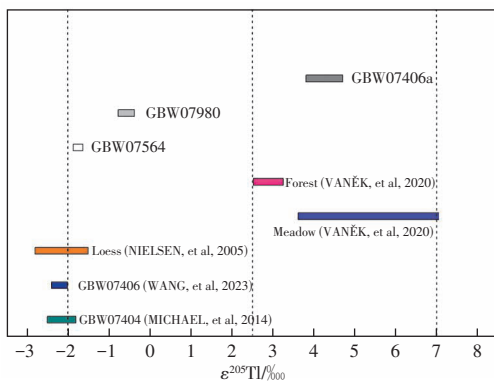


图3 3个标准样品铊同位素组成与自然界土壤样品的数据比较  
(数据来源: NIELSEN等<sup>[17]</sup>, MICHAEL等<sup>[18]</sup>,  
VANĚK等<sup>[34]</sup>, WANG等<sup>[16]</sup>)

Figure 3 Comparison of thallium isotopic compositions of three standard samples and natural soil samples in this study (Data sources: NIELSEN, et al<sup>[17]</sup>; MICHAEL, et al<sup>[18]</sup>; VANĚK, et al<sup>[34]</sup>; WANG, et al<sup>[16]</sup>).

### 3 结论

铊是一种有毒重金属,对人体健康和环境都有危害,铊同位素组成可作为确定铊污染源和传输途径

的有效工具,在示踪环境中铊的生物地球化学循环方面得到广泛应用。然而,在开展环境土壤铊同位素研究中,监测土壤样品铊同位素测试准确度时通常采用与土壤性质差异较大的硅质岩或锰结核等岩石标准物质,缺乏代表性。本研究通过微波消解仪消解土壤样品,采用AG 1X8树脂对样品中的铊进行分离纯化,利用MC-ICP-MS测试铊同位素,首次测定了GBW07564、GBW07980和GBW07406a等国家标准样品的铊同位素组成。结果表明,3个土壤标准物质均具有相对稳定的铊同位素组成,测定值介于自然界土壤铊同位素的比值变化 $-2.5\text{‰}\sim 7.2\text{‰}$ 。因此,本研究测定的3个国家标准样品适合作为监控土壤铊同位素分析测试可靠性的标准物质,为后续开展环境土壤铊同位素研究提供数据质量方面的保障。

### 参考文献

- [1] 邱啸飞, 卢山松, 谭娟娟, 等. 铊同位素分析技术及其在地学中的应用[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 2014, 39(6): 705-715.  
QIU Xiaofei, LU Shansong, TAN Juanjuan, et al. Thallium isotope analysis technique and its application in geoscience[J]. Geoscience(Journal of China University of Geosciences), 2014, 39(6): 705-715.
- [2] FELDMAN J, LEVISOHN D R. Acute alopecia: clue to thallium toxicity[J]. Pediatric Dermatology, 1993, 10(1): 29-31.
- [3] KAZANTZIS G. Thallium in the environment and health effects[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2000, 22: 275-280.
- [4] KARBOWSKA B. Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 188(11): 640.
- [5] PETER A L J, VIRARAGHAVAN T. Thallium: a review of public health and environmental concerns[J]. Environment International, 2005, 31(4): 493-501.
- [6] VANEK A, GRÖSSLOVÁ Z, MIHALJEVIČ M, et al. Isotopic tracing of thallium contamination in soils affected by emissions from coal-fired power plants[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50. DOI: 10.1021/acs.est.6b01751.
- [7] YUAN W H, SHE J Y, LIN J F, et al. Thallium isotopic fractionation in soils from a historic HgTl mining area: new insights on thallium geochemistry[J]. Science of the Total Environment, 2024, 945: 173878. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.173878.

- [8] KATEŘINA V, ALEŠ V, ONDŘEJ D, et al. Understanding stable Tl isotopes in industrial processes and the environment: a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 315: 115151. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.115151.
- [9] ANDERS E, STEVENS C M. Search for extinct lead 205 in meteorites[J]. *Journal of Geophysical Research* (1896—1977), 1960, 65(10): 3043-3048.
- [10] REHKÄMPER M, HALLIDAY A N. The precise measurement of Tl isotopic compositions by MC-ICPMS: application to the analysis of geological materials and meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(6): 935-944.
- [11] NIELSEN S G, REHKÄMPER M, BAKER J, et al. The precise and accurate determination of thallium isotope compositions and concentrations for water samples by MC-ICPMS[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1): 109-124.
- [12] REHKÄMPER M, SCHÖNBÄCHLER M, STIRLING C H. Multiple collector ICP-MS: introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities[J]. *Geostandards Newsletter*, 2001, 25(1): 23-40.
- [13] REHKÄMPER M, FRANK M, HEIN J R, et al. Thallium isotope variations in seawater and hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal ferromanganese deposits[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 197(1): 65-81.
- [14] VANĚK A, GRÖSSLOVÁ Z, MIHALJEVIČ M, et al. Thallium isotopes in metallurgical wastes/contaminated soils: a novel tool to trace metal source and behavior[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 343: 78-85.
- [15] GRÖSSLOVÁ Z, VANĚK A, OBORNÁ V, et al. Thallium contamination of desert soil in Namibia: chemical, mineralogical and isotopic insights[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 239: 272-280.
- [16] WANG Z Y, LI J, YIN L, et al. A new procedure for separating thallium from geological materials prior to stable isotope ratio determination by MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2023. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2023.121457.
- [17] NIELSEN S G, REHKÄMPER M, PORCELLI D, et al. Thallium isotope composition of the upper continental crust and rivers: an investigation of the continental sources of dissolved marine thallium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(8): 2007-2019.
- [18] MICHAEL K, TANGFU X, KATHARINA K, et al. Tracing anthropogenic thallium in soil using stable isotope compositions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16): 9030-9036.
- [19] 贾彦龙, 肖唐付, 宁曾平, 等. 铊同位素及环境示踪研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2010, 29(3): 311-316.
- JIA Yanlong, XIAO Tangfu, NING Zengping, et al. Advances in thallium isotopes and environmental tracers[J]. *Mineral and Rock Geochemistry Bulletin*, 2010, 29(3): 311-316.
- [20] BAKER R G A, SCHÖNBÄCHLER M, REHKÄMPER M, et al. The thallium isotope composition of carbonaceous chondrites: new evidence for live <sup>205</sup>Pb in the early solar system[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 291(1): 39-47.
- [21] OWENS J D, NIELSEN S G, HORNER T J, et al. Thallium-isotopic compositions of euxinic sediments as a proxy for global manganese-oxide burial[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 213: 291-307.
- [22] DUNSTAN L P, GRAMLICH J W, BARNES I L, et al. Absolute isotopic abundance and the atomic weight of a reference sample of thallium[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* (1977), 1980, 85(1): 1-10.
- [23] RUSSELL W A, PAPANASTASSIOU D A, TOMBRELLO T A. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(8): 1075-1090.
- [24] MARÉCHAL C N, TÉLOUK P, ALBARÈDE F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chemical Geology*, 1999, 156(1): 251-273.
- [25] BAXTER D, RODUSHKIN I, ENGSTRÖM E, et al. Revised exponential model for mass bias correction using an internal standard for isotope abundance ratio measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21(4): 427-430.
- [26] WANG Z, DONG F, YIN L, et al. Determination of thallium isotopic composition through MC-ICP-MS with mass bias corrected using admixed W[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2024, 39(10): 2443-2451.
- [27] 蔡填云, 曹宏燕, 钱家松, 等. 标准物质均匀性检验和统计方法研究[J]. *分析科学学报*, 1995(3): 51-54.
- CAI Tianyun, CAO Hongyan, QIAN Jiasong, et al. Study on homogeneity test and statistical method of reference materials[J]. *Journal of Analytical Science*, 1995(3): 51-54.
- [28] 柴锦捷, 余红霞, 徐庆鸿, 等. 地质样品铊同位素分析预处理方法优化[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(2): 213-223.
- QI Jinjie, YU Hongxia, XU Qinghong, et al. Optimization of pretreatment method for thallium isotope analysis of geological samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(2): 213-223.
- [29] THIRLWALL M. Inappropriate tail corrections can cause large inaccuracy in isotope ratio determination by



- MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry-J ANAL ATOM SPECTROM*, 2001, 16: 1121-1125.
- [30] BAKER J, PEATE D, WAIGHT T, et al. Pb isotopic analysis of standards and samples using a  $^{207}\text{Pb}$ - $^{204}\text{Pb}$  double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2004, 211(3): 275-303.
- [31] 张小军, 师世龙. ICP-MS法测定铅精矿、锌精矿、混合铅锌矿中的铊[J]. *化学分析计量*, 2017, 26(2): 82-85.  
ZHANG Xiaojun, SHI Shilong. Determination of thallium in lead concentrate, zinc concentrate and mixed lead-zinc ore by ICP-MS[J]. *Chemical Analysis and Metrology*, 2017, 26(2): 82-85.
- [32] 姚洵, 卢志琴, 顾强, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法测定不同肥料产品中铊含量比对[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(12): 1363-1369.  
YAO Xun, LU Zhiqin, GU Qiang, et al. Determination of thallium in different fertilizer products by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(12): 1363-1369.
- [33] 刘婉, 李丹丹, 刘盛遨. 多接收器电感耦合等离子体质谱法测定土壤标准物质铜同位素组成[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(4): 561-569.  
LIU Wan, LI Dandan, LIU Sheng'ao. Determination of copper isotopic composition of soil reference material by multi-receiver inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(4): 561-569.
- [34] VANĚK A, VOEGELIN A, MIHALJEVIČ M, et al. Thallium stable isotope ratios in naturally Tl-rich soils[J]. *Geoderma*, 2020, 364: 114183. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114183.
- [35] MIGASZEWSKI Z M, GAŁUSZKA A. Abundance and fate of thallium and its stable isotopes in the environment[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2021, 20(1): 5-30.

## Determination of Thallium Isotope Composition of Soil Standard Material by Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICP-MS)

WANG Zhongwei, XIE Zhiyi, ZHAO Zhinan, LUO Xiaoling, LIANG Yaojie, SHEN Liran, CHEN Duohong  
(Guangdong Ecological Environment Monitoring Center, Guangzhou, Guangdong 510308, China)

**Abstract** In recent years, with the development of multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) and chemical separation and purification technology, thallium (Tl) isotopes have been widely used in paleoclimate evolution and environmental pollution source tracing, and gradually become one of the current research hotspots of metal stable isotope geochemistry. At present, manganese nodule powder (NOD-P-1, NOD-A-1) is the main reference material used to measure the accuracy and precision of thallium isotope testing in soil samples when thallium isotope is used to carry out soil pollution traceability research. However, the content of thallium in soil is significantly different from that in manganese nodules (for example, the content of thallium in manganese nodules is greater than 80  $\mu\text{g/g}$ , and the content of thallium in most soils is lower, less than 10  $\mu\text{g/g}$ ). Therefore, it is not suitable to select manganese nodule powder standard sample to monitor the data quality when carrying out thallium isotope test of soil samples. In this study, three national soil reference materials (GBW07564, GBW07980, GBW07406a) were digested by microwave digestion, and thallium was chemically separated and purified by AG 1X8 (75–38  $\mu\text{m}$ ) resin. The yield of thallium was greater than or equal to 94%, and the Tl blank in the whole process was less than 2 ng. When using MC-ICP-MS to test thallium isotopes, the internal standard method, standard sample standard cross method and Baxter formula were used to correct the quality discrimination effect in the process of instrument testing. In this study, the internal accuracy of  $\epsilon^{205}\text{Tl}_{997}$  was better than  $\pm 0.32\text{‰}$  ( $n=48$ , 2SD). The thallium isotopic compositions of GBW07564, GBW07980 and GBW07406a were  $-1.75\text{‰} \pm 0.20\text{‰}$  ( $n=9$ , 2SD),  $-0.57\text{‰} \pm 0.24\text{‰}$  ( $n=9$ , 2SD) and  $4.27\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$  ( $n=9$ , 2SD), respectively,

ranging from  $-1.8\text{‰}$ – $4.3\text{‰}$ , which was roughly the range of known thallium isotopic ratios in soil ( $-2.5\text{‰}$ – $8.5\text{‰}$ ). The three soil reference materials selected in this study have uniform chemical composition and stable thallium isotope composition, which are suitable for monitoring the reliability of soil thallium isotope analysis.

**Keywords** thallium isotope determination; multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometer; soil reference material; Baxter method

#### **HIGHLIGHTS**

- 1) The thallium chemical separation and purification process suitable for soil samples was optimized.
- 2) The influencing factors of mass spectrometry errors and matrix elements in thallium isotope testing process were explored.
- 3) The thallium isotope composition of three soil national standard materials, GBW07564, GBW07980, and GBW07406a was determined.