赵小学, 袁懋, 闫锋,等.微波消解/ICP-MS 法测定粮食中的 18 种痕量元素[J].环境化学,2018,37(3):609-613.
ZHAO Xiaoxue, YUAN Mao, YAN Feng, et al. Determination of 18 trace elements in grains by ICP-MS with microwave digestion[J]. Environmental Chemistry,2018,37(3):609-613.

安捷伦科技(Agilent)

微波消解/ICP-MS 法测定粮食中的 18 种痕量元素

赵小学[1] 袁 懋[2] 闫 锋[3*] 李京武[1]

(1. 河南省土壤重金属污染监测与修复重点实验室, 济源, 459002; 2. 中国环境监测总站, 国家环境保护环境监测质量控制重点实验室, 北京,100012; 3. 吉林市环境监测站, 吉林, 132001)

摘 要 对小麦、大米、玉米等粮食中铍、锌、砷等 18 种痕量元素,建立了微波消解/ICP-MS 测试分析方法.讨论了粮食样品制备粒径与微波消解样品称样量、加酸类型和消解过程;同时结合理论、实验及样品特点,各元素质量数、分析模式、内标元素的选择,以降低质谱干扰和非质谱干扰.结果表明,该分析方法具有较好的准确度和精密度,适合粮食样品批量、快速消解和分析.

关键词 粮食, ICP-MS, 痕量元素, 质谱干扰, 内标选择.

2016 年 5 月,国务院印发《土壤污染防治行动计划》,As、Pb、Cd、Cu、Zn、Ni、Cr 等元素是其中涉及农产品的必测项目.2017 年 7 月,环境保护部、农业部、国土资源部在全国范围内筛选 226 家实验室承担土壤/农产品详查工作,每个实验室将会在一年之内完成成千上万个样品的取样、制备、检测、数据汇总等工作.因此,建立准确、快速测定粮食籽粒中微量重金属元素含量的方法,有助于预警粮食安全、政府决策、公众健康.

针对现有粮食中元素分析方法的文献中,存在粮食粉碎程度不明确、试样处理环节称样量少、消解试剂种类多、操作繁琐、仪器分析环节参数模糊的问题,结合微波消解仪、ICP-MS 各自特点以及 ICP-MS 在土壤等样品中的标准分析方法,本文研究了粮食试样粉碎粒径要求,减小了样品制备过程对结果重现性的影响,详论了消解试剂、称样量、消解过程等细节要点, 避免了繁琐的消解过程;同时,融合理论和实验,探讨了质量数、分析模式和内标元素的选择.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Agilent 公司 7700x 型 ICP-MS,CEM 公司 MARS6 型微波消解仪,IKA 公司 A11 型分析研磨机.

国家有色金属及电子材料分析测试中心多元素混合标准溶液:含 Be、B、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Mo、Cd、Cs、Ba、Tl、Pb 等 18 种元素,浓度为 10.0 μg·mL^{-1},介质是 2.5 mol·L^{-1}的硝酸.Agilent 公司内标溶液:浓度为 100 mg·L^{-1}的 Ge、Rh、In、Tb、Lu,介质是(1+9)硝酸;国家有色金属及电子材料分析测试中心 Re 单元素内标溶液:浓度为1000 μg·mL^{-1},介质是 1.0 mol·L^{-1}的硝酸.地球物理地球化学勘查研究所粮食成分分析标准物质:小麦标样 GBW10011(GSB-2)、GBW10046(GSB-24),大米标样 GBW10010(GSB-1)、GBW10045(GSB-23),玉米标样 GBW10012(GSB-3).CNW 公司 MOS 级 HNO_3.

采用质量法配制标准曲线溶液,质量浓度分别为 0、2.500、5.000、10.00、20.00、40.00、80.00、160.00 μg·L^{-1},内标溶液为 500 μg·L^{-1}(注:与样品溶液混合后内标溶液浓度约为 25.0 μg·L^{-1}),标准曲线系列溶液和内标溶液的基体均为(1+19)硝酸.

1.2 样品处理

称取粒径 60 目的农产品 0.0950±0.0025 g 样品于消解罐内,加入 10.0 mL 硝酸按表 1 的程序进行样品消解;同时带 2 个全程序空白试样.消解罐冷却至室温后,超纯水定容至 50.0 mL.

1.3 样品测定

参照文献[1]设置 ICP-MS 仪器的操作条件,对仪器进行调谐以满足《四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范》(JJF 1159—2006)对灵敏度、氧化物、双电荷、背景值、质量轴、分辨率等指标要求.按照表 2 编辑待测元素的质量数、分析模式和所选内标元素和其质量数,第一电离能高或含量低的元素适当增加积分时间以提高精密度.标准曲线系列溶液、

* 通讯联系人,E-mail: 346659948@qq.com

hjhx.rcees.ac.cn

试剂空白、样品溶液依次引入 ICP-MS 进行测定,冲洗液为(1+49)硝酸溶液.

表 1 微波消解程序

步骤	功率/W	升温模式	升温时间/min	保持温度/℃	保持时间/min
步骤一	1600	斜坡	30	100	2
步骤二	1600	斜坡	5	150	3
步骤二	1600	斜坡	3	180	25

表 2 ICP-MS 测试方法

元素符号	Be	B	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cd	Cs	Ba	Tl	Pb
质量数	9	11	52	55	59	60	63	66	As	82	85	88	95	111	133	137	205	208
积分时间	2	0.3	0.3	0.3	2	0.3	0.3	0.3	1	2	0.3	0.3	0.3	2	1	0.3	2	0.3
分析模式	标	标	碰	碰	碰	标	标/碰	碰	碰	碰	标/碰	标/碰	标/碰	标/碰	标	标	标	标
内标信息	^{103}Rh、^{185}Re 等																	

注:标和碰分别具体指标准模式(Nogas)和碰撞模式(He).

2 结果与讨论

2.1 样品处理及消解

现有《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》(GB 5009.268—2016)、以及 GB 5009 系列分析方法标准如《食品安全国家标准 食品中铬的测定》(GB 5009.123—2014)对样品制备没有具体要求.样品粉碎的越细越有助于加快试样消解进程和降低样品饱满、瘪瞎对测试结果的影响;但样品粉碎过细耗费人力物力,玉米因含油致使其难以过筛至 100 目.结合生物成分标准物质和《农、畜、水产品污染监测技术规范》(NY/T 398—2000)对样品制备要求,粮食样品最佳粉碎目数为 60 或 80,以使样品均匀.

(1)消解试剂:植源性食品小麦、大米和玉米主要是由 C、H、O 组成的简单有机基体,在高温、高压下足以被浓硝酸氧化、破坏,无须再辅以双氧水特别是高氯酸、硫酸;所用硝酸必须采用高纯硝酸,以使待测项目样品浓度高于空白试样浓度一个数量级以上.(2)称样量:待测无机元素是粮食中痕量、超痕量组分,将样品量由现有研究的 0.1—0.5 g 提高至 1.0 g,以降低方法检出限、提升精密度,同时样品代表性更强.从设备安全角度和消解罐体积角度,常规微波消解仪禁止过多称样量.(3)消解过程:表 1 步骤一采用斜坡升温模式且升温时间长达 30 min,而非设备推荐的标准升温模式(最快升温模式,从室温升到 100 ℃仅需 4 min),主要是降低消解剧烈反应过程,使氧化消解过程中产生的 CO_2 等挥发性物质和硝酸自身分解产生的 NO_x 缓慢、充分释放,避免气体夹杂样品过度泄压造成待测元素损失,以及压力过大破坏消解罐.步骤一可以替代样品加酸放置过夜、电热板低温消解释放 CO_2 等预消解过程,消解罐爆炸时温度多出现 60—80 ℃,其它消解步骤可以采用 10 ℃·min^{-1} 的升温速率;60 目粒径的粮食样品在 180 ℃保持 25 min 足以完全消解.虽然试剂在微波消解过程中损耗很小,但是 ICP-MS 可以采用内标法消除与标准曲线溶液酸度差异引起的物理干扰,因而完成表 1 消解程序,冷却至室温后可以直接纯水转移定容.

2.2 样品分析

对于 Cr,$^{52}Cr^+$ 和 $^{53}Cr^+$ 分别主要受 $^{36}Ar^{16}O^+$(0.16%,同位素丰度之积,下同)、$^{35}Cl^{17}O^+$(0.03%)和 $^{35}Cl^{18}O^+$(0.16%)、$^{37}Cl^{16}O^+$(18.36%)、$^{40}Ar^{13}C^+$(1.11%)的多原子离子和氧化物干扰,因此 $^{52}Cr^+$ 和 $^{53}Cr^+$ 皆存在严重的多原子离子干扰,需使用 He 碰撞多原子离子以减少干扰,建议采用干扰少、丰度大的 $^{52}Cr^+$.对于 Ni,Sn 的第二电离能 1412 kJ·mol^{-1} 略低于等离子体电离能,形成双电荷的概率极低;理论上,Ar 与粮食中主要成分可能形成的多原子离子,对 Ni 的各质荷比没有干扰.结合粮食中 Ni 的微量含量,选择丰度大的 $^{60}Ni^+$.对于 Cu,Ba 的第二电离能 965 kJ·mol^{-1} 明显低于等离子体 Ar 的第一电离能 1521 kJ·mol^{-1},势必生成 $^{130}Ba^{2+}$(0.11%)对 $^{65}Cu^+$ 信号叠加;等离子体中 ^{40}Ar 与粮食中主要成分 ^{23}Na、^{25}Mg,皆可能形成干扰测试 $^{63}Cu^+$、$^{65}Cu^+$ 的多原子离子,因此选择丰度高的 $^{63}Cu^+$ 更佳.对于 Zn,质谱干扰情况与 Cu 类似,质荷比 66、67、68 皆被 ^{40}Ar 与粮食中主要成分 ^{26}Mg、^{27}Al、^{28}Si 可能形成的多原子离子所干扰;同时,$^{66}Zn^+$、$^{67}Zn^+$ 和 $^{68}Zn^+$ 分别必然被双电荷 $^{132}Ba^{2+}$(0.10%)、$^{134}Ba^{2+}$(2.42%)和 $^{136}Ba^{2+}$(7.85%)干扰;从待测同位素丰度和干扰双电荷对应元素同位素丰度的高低考虑,折中选择 $^{66}Zn^+$.对于 Mo,结合标准物质中粮食各成分含量,$^{97}Mo^+$、$^{98}Mo^+$ 分别主要存在 $^{40}Ar^{57}Fe^+$(2.19%)、$^{40}Ar^{58}Fe^+$(0.28%)多原子离子干扰,同时 $^{98}Mo^+$ 被潜在 $^{98}Ru^+$(1.87%)同量异位素干扰;选择的 $^{95}Mo^+$ 亦存在 $^{40}Ar^{55}Mn^+$(99.60%)干扰.对于 Ba,$^{138}Ba^+$ 存在 $^{138}Ce^+$(0.25%)同量异位素干扰,$^{135}Ba^+$、$^{137}Ba^+$、$^{138}Ba^+$ 均分别存在 $^{40}Ar^{95}Mo^+$(15.86%)、$^{40}Ar^{97}Mo^+$(9.51%)、$^{40}Ar^{98}Mo^+$(24.03%),结合“ICP-MS 应选择质谱干扰少、丰度高的同位素”,因此选择 $^{137}Ba^+$.对于 Tl,其在粮食标样中含量极低,等离子体产生、传输等过程形成质谱干扰的概率可忽略,因此选择高丰度的 $^{205}Tl^+$.对于 Se,$^{77}Se^+$、$^{78}Se^+$ 分别主要受 $^{40}Ar^{37}Cl^+$(24.13%)、$^{38}Ar^{40}Ar^+$(0.06%)多原子离子干扰;Gd 和 Er 的第二电离能为 1170、1150 kJ·mol^{-1},低于等离子体电离能且与 Se 的第一电离能 941 kJ·mol^{-1} 相差不大,必然生成干扰 $^{78}Se^+$、$^{82}Se^+$ 测试的 $^{156}Gd^{2+}$、$^{164}Er^{2+}$;Ar、Cl 分别为等

hjhx.rcees.ac.cn

离子体主体和粮食主要成分,稀土元素 Gd 和 Er 含量范围较宽(0.xx—1x.x μg·kg^{-1}),因此以 Se 的 3 个质量数 77、78、82 为对象,结合实验结果进一步筛选.对于粮食中 Cd,$^{111}Cd^+$、$^{114}Cd^+$ 主要皆被 Mo、O 形成的$^{95}Mo^{16}O^+$(15.88%)、$^{98}Mo^{16}O^+$(24.07%)氧化物所干扰,同时$^{114}Cd^+$受同量异位素$^{114}Sn^+$(0.66%)的干扰.

ICP-MS 的碰撞模式对同量异位素、双电荷等质谱干扰无能为力,可以降低多原子离子、氧化物等质谱干扰;ICP-MS 的标准模式和碰撞模式皆可用于测试没有质谱干扰的元素.考虑到 2005 年之前的 ICP-MS 大多仅有标准模式,本实验在标准模式、碰撞模式下测试各元素,并以^{185}Re 补偿仪器基线漂移和盐分、酸度等不同引起的非质谱干扰,结果见表 3.总体而言,该方法标样测试结果与质控范围较为吻合,铍、硼、硒之外的元素测试精密度多在 5%以下.对于无须考虑质谱干扰的元素 Be、B、Mn、Co、Ni、Cs、Tl、Pb,两种模式下分析 Mn、Co、Ni 和 Cs 等 4 种元素结果差异较小;碰撞气体导致各质量段信号值计数下降、精密度变差、检出限增加,加之空间电荷效应,低质量段灵敏度信号损失更为明显,加之粮食标样中其含量极低,因此 Be、B 、Tl、Pb 等 4 种元素在标准模式测试结果更佳.对于主要受多原子离子干扰的 Cr、Cu、Zn、As、Se、Ba 等 6 种元素,碰撞模式下的测试结果更接近质控值,且大多高于标准模式测试结果,有待深入研究何种情况下多原子离子干扰致使测试结果偏高或偏低;Mo 则在标准模式和碰撞模式下测试结果无显著差异,标明多原子离子并非一定能结合,需要依据热力学第三定律进一步判断能否生成$^{40}Ar^{55}Mn^+$;另外多原子离子$^{40}Ar^{55}Mn^+$形成还依赖于样品中干扰元素的含量,Mn 为粮食样品的痕量组分.对于同时受多原子离子和双电荷干扰的 Rb、Sr,测试结果理论上应该高于质控值,事实并非如此,原因是其干扰主要 Yb、Lu 等所形成的双电荷干扰,但在粮食标样中 Yb、Lu 含量极低且仅有较低比率转化为双电荷离子.采用^{111}Cd 和^{114}Cd 在两种模式下,测试大米标样 GSB-1 和玉米标样 GSB-3 结果貌似非常完美;而^{114}Cd 小麦标样 GSB-2 的分析结果明显高于质控值,其原因可能是该标样中含有^{114}Cd 的同量异位素^{114}Sn.通过标样中 Se、Cd 等的测试说明,建立可靠分析方法时应实验多个标准样品.

2.3　内标元素选择

单一内标^{185}Re 可以实现低、中、高质量段 18 种元素的非质谱干扰校正,内标元素似乎不受质量数约束.选取粮食标样 GSB-23 和 GSB-24,结合 2.2 质量数和分析模式筛选,以^{72}Ge、^{103}Rh、^{115}In、^{159}Tb、^{175}Lu 为内标进行分析,以验证单一内标元素能否校正不同质量段同位素,结果见表 4.整体而言,两个粮食标样中 18 种元素的测试结果比较理想.(1)和其它内标元素测试结果及粮食标样认定值相比,使用内标^{72}Ge 分析的各元素的结果都明显偏低,其原因是:内标元素浓度本应该在所有溶液中是定值,而 GSB-23 和 GSB-24 等标样中含有 Ge,从而使样品溶液比标准曲线溶液多引入了粮食中 Ge,表现为内标回收率高于正常值 100%±20%.因此,应尽量选择样品中不含或含量极低的元素作为内标.(2)和其它内标元素测试结果及粮食标样认定值相比,采用^{175}Lu 测试 Sr 的结果都明显偏高,GSB-23、GSB-24 分析值分别是标样值的 2.20 倍和 1.23 倍,它主要是内标溶液中 Lu 的同位素^{176}Lu(2.59%)部分电离为$^{176}Lu^{2+}$造成.因此,不能选择对待测元素有同量异位素、双电荷、多原子离子等质谱干扰的内标元素;标准曲线溶液、样品溶液中基体成分亦不可形成影响内标元素的质谱干扰.

3　结论

对小麦、大米和玉米等粮食中铍、锌、砷、硒、镉、锶等 18 种微量元素,建立了微波消解/ICP-MS 分析方法.该方法具有处理样品量大、仅需硝酸、无需预消解、赶酸等优点;单一内标即可实现粮食中不同质量数元素的非质谱干扰校正,为大批粮食样品中重金属快速测试特别是 2018 年—2020 年《全国土壤污染状况详查》涉及农产品分析提供支持;同时,论文深入讨论了质量数、分析模式及内标元素选取考虑因素和选取原则,为 ICP-MS 测试粮食及其它介质重金属提供借鉴.

参考文献(References)

[1]　赵小学,赵宗生,王玲玲,等.微波 ICP-MS 联用快速测定小麦中砷、镉和铅[J].中国测试,2014,40(6):42-40.

hjyx.rcees.ac.cn

表 3 不同分析模式对应测试结果

元素	质量数	大米 GSB-1					小麦 GSB-2					玉米 GSB-3				
		标样值	标准模式		碰撞模式		标样值	标准模式		碰撞模式		标样值	标准模式		碰撞模式	
			测试均值	精密度	测试均值	精密度		测试均值	精密度	测试均值	精密度		测试均值	精密度	测试均值	精密度
Be	9	1.8±0.4*	1.46*	4.0	1.12*	11	(0.85)*	1.29*	7.1	0.32*	8.9	1.7±0.4*	1.46*	3.8	1.42*	14
B	11	0.92±0.14	0.803	2.4	0.766	5.5	(0.55)	0.346	3.4	0.29	6.2	0.86±0.11	0.795	3.0	0.894	2.6
Cr	52	(0.09)	0.128	1.3	0.107	2.7	0.096 ±0.014	0.154	2.8	0.085	2.4	(0.11)	0.136	2.0	0.118	1.8
Mn	55	17±1	15.9	2.5	15.4	1.1	5.4 ±0.3	4.97	1.8	5.58	1.2	1.55±0.08	1.63	0.8	1.59	3.2
Co	59	(10)*	6.3*	3.2	7.2*	2.9	(8)*	6.2*	2.0	5.9*	3.9	(12)*	9.7*	3.2	10.1*	3.1
Ni	60	0.27±0.02	0.267	2.2	0.284	1.9	0.06 ±0.02	0.053	2.1	0.048	3.2	0.097±0.014	0.104	1.1	0.112	3.2
Cu	63	4.9±0.3	4.74	2.2	4.82	2.1	2.7 ±0.2	2.39	1.9	2.47	1.3	0.66±0.08	0.561	1.8	0.544	3.1
Zn	66	23±2	21.9	2.1	24.6	2.3	11.6 ±0.7	10.2	1.2	11.1	1.9	2.9±0.3	2.43	1.4	2.66	3.5
As	75	0.102±0.008	0.0894	2.5	0.111	2.3	0.031 ±0.005	0.0262	5.5	0.0267	7.0	0.028±0.006	0.0342	6.9	0.0252	8.1
Se	77	0.061±0.015	0.019	5.3	0.056	8.7	0.053 ±0.007	0.032	7.0	0.046	9.1	0.021±0.008	0.011	3.4	0.020	6.1
Se	78		0.062	1.8	0.062	4.5		0.028	4.4	0.048	6.2		0.008	4.7	0.017	8.2
Se	82		0.050	2.2	0.065	3.0		0.044	3.1	0.045	4.6		0.009	1.9	0.019	6.4
Rb	85	3.9±0.3	3.83	2.0	4.29	2.3	2.6 ±0.2	2.49	2.5	2.58	1.3	2.1±0.2	1.87	2.3	2.00	1.8
Sr	88	0.30±0.05	0.261	2.1	0.282	1.2	2.5 ±0.3	2.31	2.2	2.35	0.9	0.19±0.05	0.152	2.0	0.161	3.5
Mo	95	0.53±0.05	0.531	1.5	0.571	2.8	0.48 ±0.05	0.467	2.9	0.486	1.9	0.045±0.009	0.038	1.4	0.037	2.3
Cd	111	0.087±0.005	0.0811	1.5	0.0904	2.1	0.018±0.004	0.0162	3.4	0.0174	4.6	4.1±1.6*	2.9*	4.1	3.2*	2.9
Cd	114		0.0814	1.5	0.0883	1.4		0.0246	3.1	0.0232	2.9		3.1*	3.8	3.9*	3.4
Cs*	133	14±5	7.0	2.5	8.0	3.2	(10)	4.2	3.3	4.3	5.7	10±4	5.0	1.8	5.0	4.3
Ba	137	0.40±0.09	0.312	2.8	0.346	2.9	2.4 ±0.3	1.9	1.7	2.33	1.4	0.45±0.16	0.297	1.3	0.325	2.2
Tl*	205	(0.7)	0.54	2.6	0.32	5.6	(0.5)	0.36	5.1	0.27	6.2	(0.4)	0.34	2.9	0.25	7.1
Pb	208	0.08±0.03	0.063	3.2	0.092	5.4	0.065 ±0.024	0.048	4.1	0.057	6.3	0.07±0.02	0.054	3.9	0.047	4.8

注:精密度单位为%,* 对应含量单位是 10^{-9},其它含量单位是 10^{-6},括号内的数值为参考值;表 4 同此.

hjhx.rcees.ac.cn

表 4　不同内标元素对应测试结果

元素	质量数	标样值	大米 GSB-23 测试均值					标样值	小麦 GSB-24 测试均值				
			^{72}Ge(2.0) *	^{103}Rh	^{115}In	^{159}Tb(0.09)	^{175}Lu		^{72}Ge(1.6)	^{103}Rh	^{115}In	^{159}Tb(0.17)	^{175}Lu(0.07)
Be *	9	2.3±0.4	2.32	2.75	2.31	2.34	2.36	1.5±0.4	0.819	0.900	0.874	0.875	0.879
B	11	0.58±0.13	0.349	0.357	0.356	0.363	0.366	0.54±0.11	0.329	0.350	0.352	0.361	0.374
Cr	52	(0.14)	0.104	0.120	0.129	0.121	0.119	(0.19)	0.039	0.058	0.047	0.058	0.055
Mn	55	9.0±0.4	8.60	8.22	10.2	10.0	9.78	10.8±0.4	9.48	12.3	10.6	12.9	12.5
Co *	59	12.5±1.6	8.20	10.1	10.6	9.22	9.09	8.0±1.6	3.6	5.0	3.9	4.9	4.7
Ni	60	0.31±0.04	0.204	0.226	0.243	0.234	0.230	(0.11)	0.061	0.085	0.072	0.092	0.088
Cu	63	2.4±0.2	1.69	1.95	1.96	1.95	1.92	2.4±0.1	1.51	2.03	1.73	2.14	2.05
Zn	66	14.4±0.8	11.8	13.8	14.2	14.0	13.7	12.4±0.6	9.84	11.4	10.9	13.4	12.9
As	75	0.11±0.02	0.097	0.114	0.129	0.112	0.110	(0.025)	0.021	0.026	0.023	0.028	0.027
Se	78	0.053±0.014	0.039	0.044	0.046	0.045	0.044	0.060±0.010	0.049	0.056	0.054	0.058	0.056
Se	82	0.053±0.014	0.040	0.045	0.049	0.047	0.045	0.060±0.010	0.047	0.042	0.052	0.055	0.060
Rb	85	4.0±0.3	3.92	4.41	4.52	4.43	4.37	3.2±0.3	2.79	2.83	3.12	3.65	3.53
Sr	88	0.16±0.03	0.110	0.124	0.135	0.127	0.352	1.4±0.1	1.05	1.24	1.26	1.35	1.62
Mo	95	0.89±0.06	0.820	0.948	0.957	0.953	0.933	0.25±0.02	0.205	0.254	0.232	0.281	0.271
Cd	111	0.19±0.02	0.179	0.206	0.218	0.208	0.204	0.018±0.002	0.013	0.017	0.015	0.018	0.018
Cs *	133	72±9	56.8	64.3	64.8	63.5	62.9	8.1±0.5	3.81	4.02	4.39	5.24	5.27
Ba	137	0.50±0.08	0.365	0.419	0.425	0.403	0.397	1.4±0.2	1.02	1.15	1.15	1.42	1.37
Tl *	205	0.20±0.07	0.157	0.354	0.364	0.379	0.388	(0.27)	0.17	0.316	0.325	0.341	0.353
Pb	208	0.070±0.023	0.040	0.060	0.054	0.055	0.052	0.067±0.016	0.060	0.069	0.068	0.068	0.079

注：* 对应含量单位是 10^{-9}，其它含量单位是 10^{-6}，括号内的数值为参考值.

hjhx.rcees.ac.cn