



中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

非传统稳定同位素分析 技术要点（溶液）



第三届“非传统稳定同位素”暑期学校

于慧敏

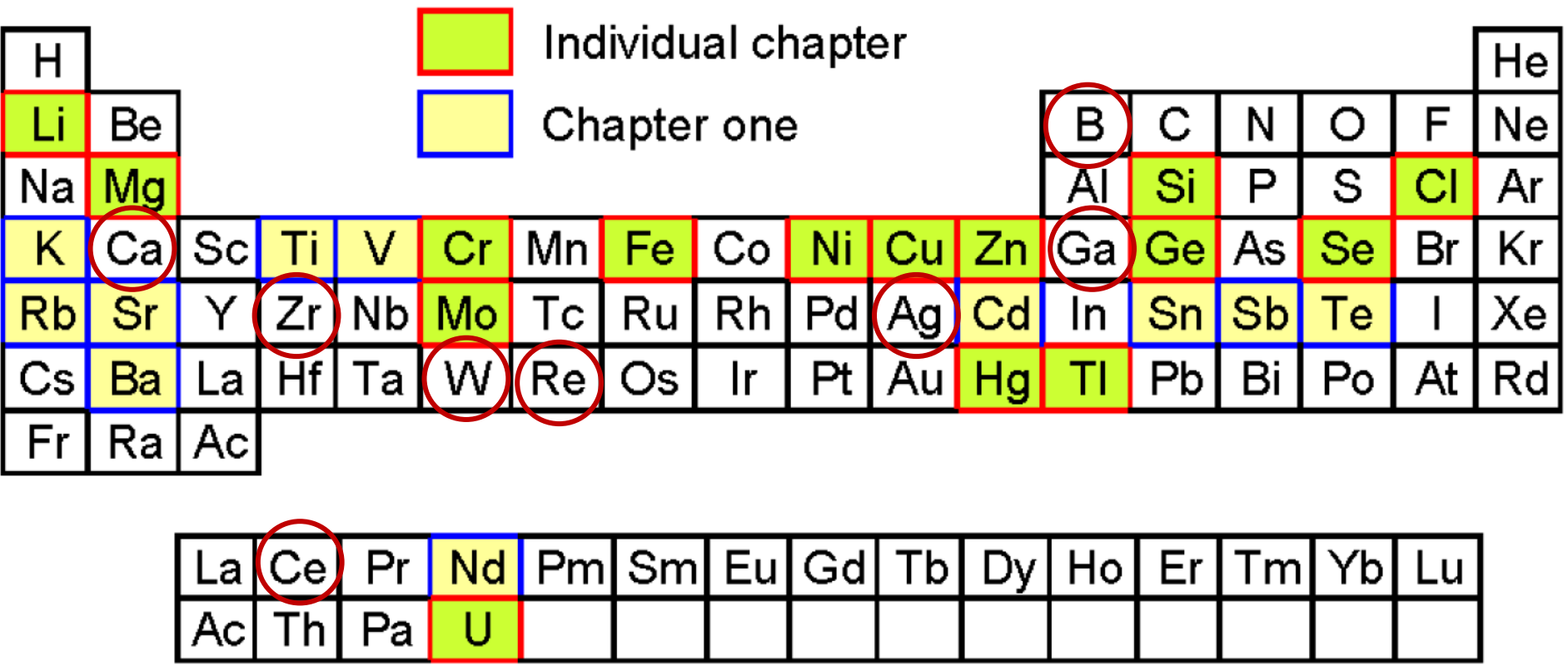
2020年8月10日



传统稳定同位素（C、H、O、N、S）：气相质谱测量

非传统稳定同位素（金属稳定同位素）：MC-ICP-MS、TIMS测量

Non-Traditional Stable Isotopes



非传统稳定同位素分析方法

➤ 微区原位法

优点：高空间分辨率、高效率、无需化学分离

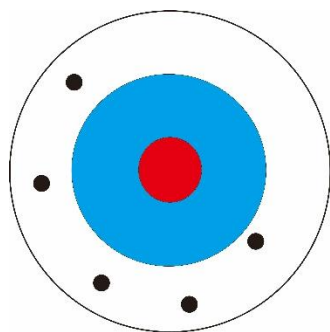
局限：干扰多、基体匹配难、精度略差

➤ 溶液法：化学方法将样品中的目标元素纯化、富集，用质谱测定其同位素比值

优点：化学分离后干扰减少、精度相对较高

局限：无法获得空间分布信息、耗时长

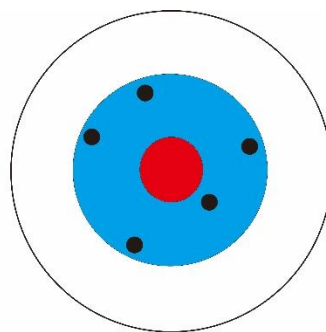
精度和准确度:



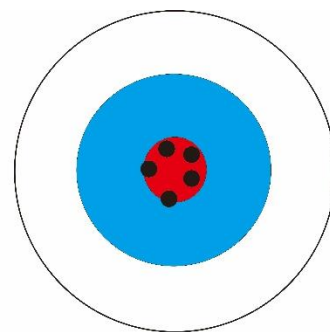
不精密不准确



精密但不准确



不精密但准确



既精密又准确

- 样品制备：采样、样品保存、研磨、消解等
- 化学分离：离子交换树脂的选择、基质元素的去除、回收率
- 质谱测量：标准样品、干扰评估和校正、质量歧视校正
- 数据检验：数据质量评估、异常点的剔除

“（不）信任仪器、（不）信任别人、（不）信任自己”

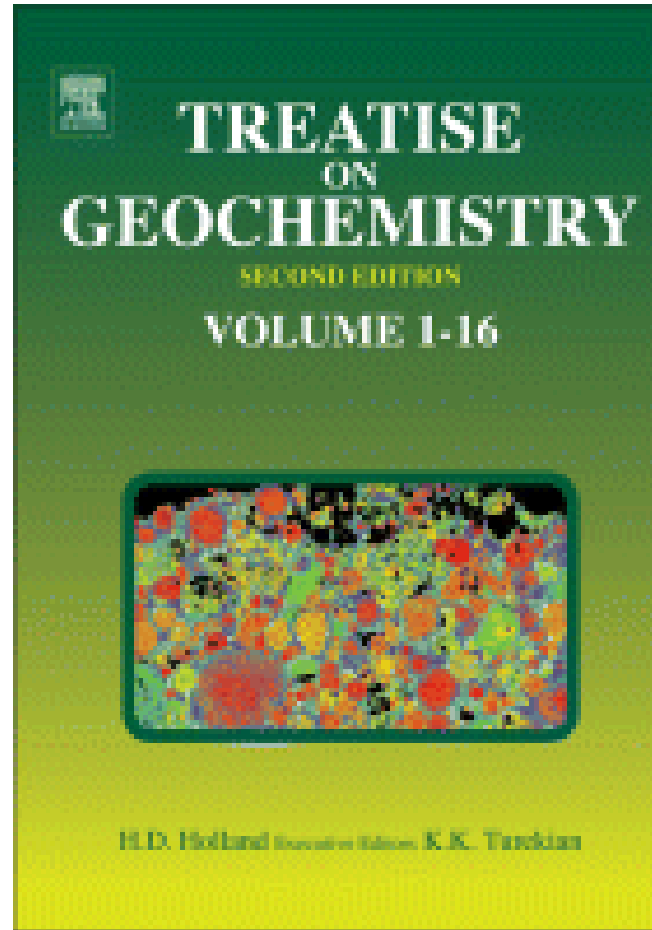
“只有更好、没有最好！”

张兆峰，2018年

主要内容

1. 超净室注意事项
2. 同位素化学提纯方法建立
 - ① 样品制备
 - ② 化学分离
3. 同位素质谱测量
 - ① 仪器测量
 - ② 数据检验
4. 举例介绍同位素分析方法

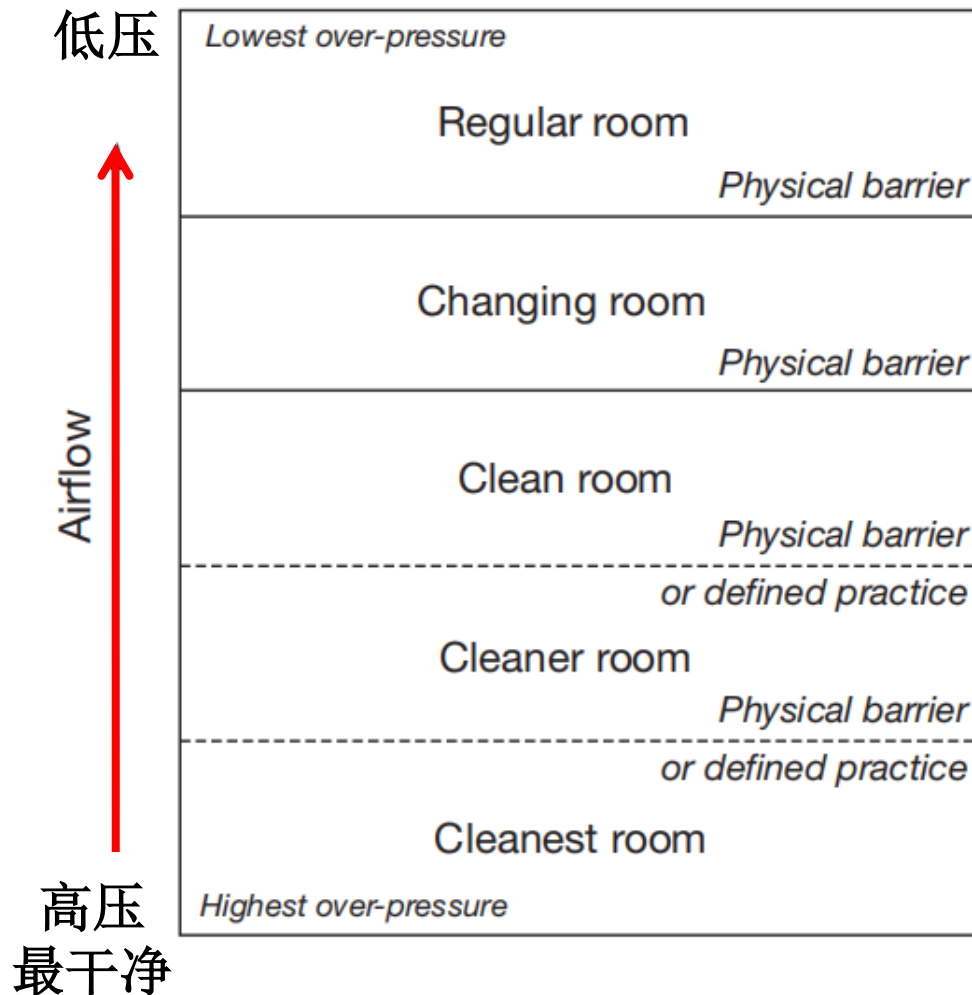
主要参考书:



Treatise on Geochemistry • 2nd Edition • 2014 • Volume 15
Editors-in-Chief: [Heinrich D. Holland](#) and [Karl K. Turekian](#)

1.1 超净室设计

Clair C. Patterson 1965年在加州理工大学（Caltech）建成



压力：室内保持正压。从里到外，压力由高到低

表面：须由无金属、耐腐蚀的材料覆盖，隔离潜在污染源

湿度：~40%至50%，防止表面产生静电，吸附气溶胶颗粒

温度：尽量恒定

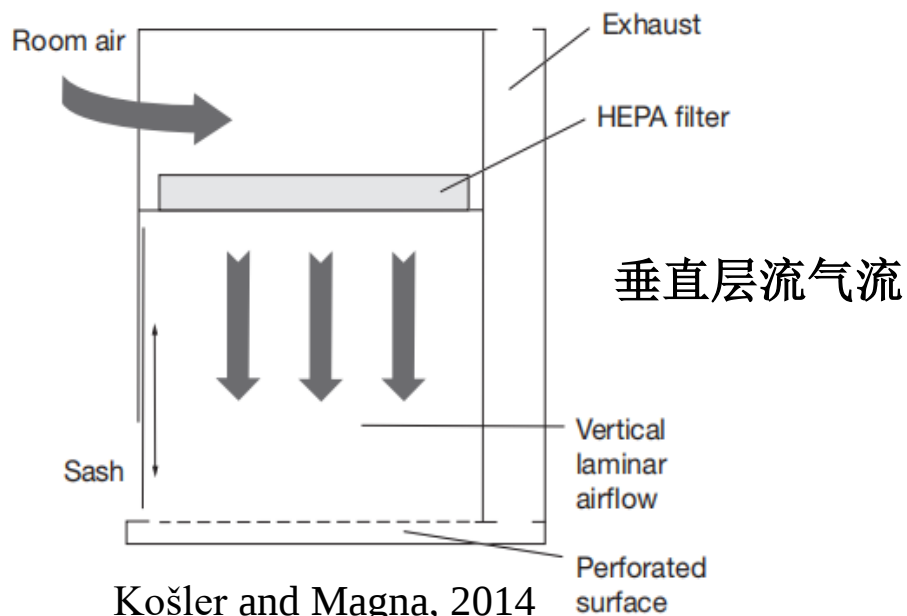
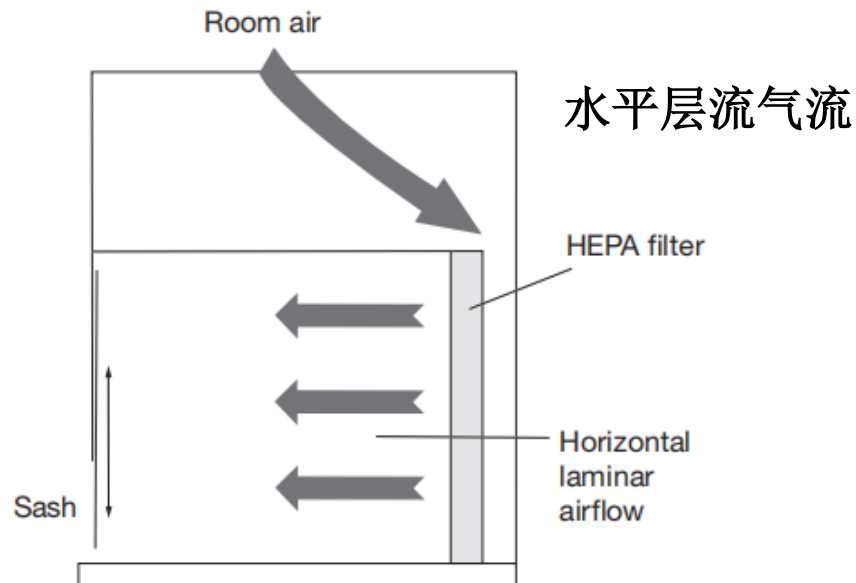
1.1超净室设计

超净柜/操作柜：正压



Fume hood:

负压，用于蒸干样品、处理浓酸等



Košler and Magna, 2014

1.2 超净室洁净度

Table 1 Classification of clean rooms based on the number of particles using the US Federal Standard 209E (1992) and ISO 14644-1 (1999) norms

Class	Maximum particles (ft ⁻³)					ISO
	≥0.1 μm	≥0.2 μm	≥0.3 μm	≥0.5 μm	≥5 μm	
US FED STD 209E						
1	35	7	3	1		ISO 3
10	350	75	30	10		ISO 4
100		750	300	100		ISO 5
1000				1000	7	ISO 6
10 000				10 000	70	ISO 7
100 000				100 000	700	ISO 8
Room air				1 000 000	7000	ISO 9

Košler and Magna, 2014

超净室引入污染的途径：

- 1. 从外部引入粒子，例如通过送风系统或门：不同同时开两扇门
- 2. 携带到实验室的样品、设备、衣物、鞋子等：
样品预处理在超净室之外进行；避免穿毛织品；物品进入超净前要擦干净
- 3. 实验室内部在实验过程产生的颗粒：勤打扫超净室卫生

1.3 超净室本底控制

本底：低于总上样量的1%

环境：操作者（衣服、**化妆品**等）

器材：试剂瓶、离心管、移液枪（枪头）、树脂、**手套**等

试剂：各种试剂（酸、碱、水等）

口红：**Bi, Zn, Fe, Mg, Ti and Mn**

眼影：**Bi, Si, Fe, Mn, Ti, Al, Cr and Mg**

腮红：**Si, Fe, Mg, Ti and Ca**

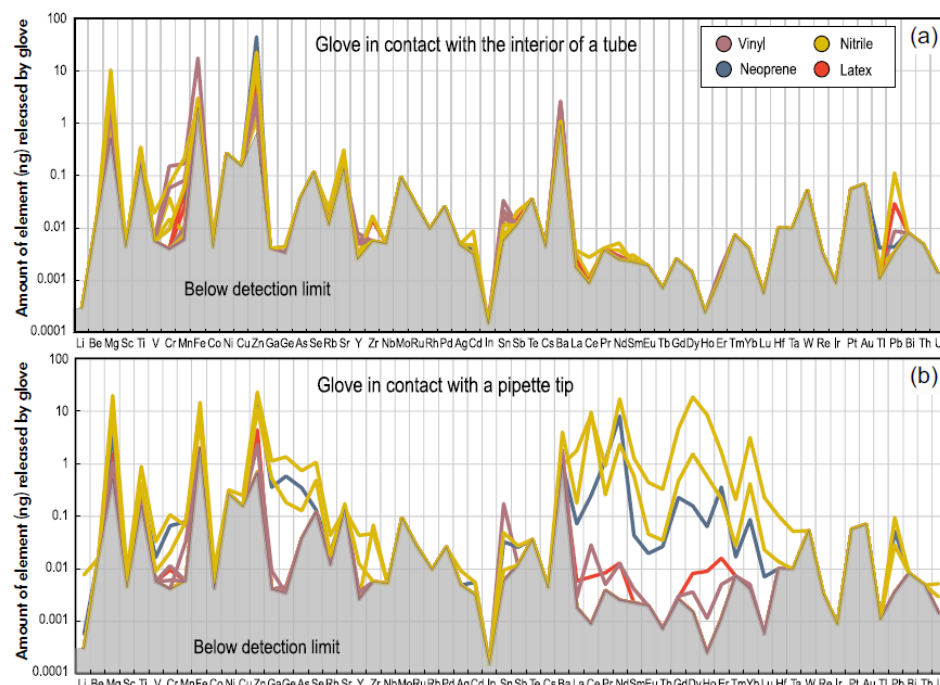
睫毛膏：**Na, Fe, Mg, Ti, Cr and Al**

粉底：**Ti, Al, Zn and Fe**

散粉：**Ti, Si, Bi, Fe, Zn, Mg and Ca**

护手霜：**Al, Zn, Ti and Mg**

防晒霜：**大量Zn**



1.4 超净室安全

1. 参加安全培训
2. 手套、实验服：保护样品免受污染；保护操作人员
3. 不能穿短袖、短裤进实验室，不要有皮肤裸露在外
4. 了解各种危险物品的标志
5. 知道发生意外时如何正确处理
6. 熟悉急救药品、紧急淋洗装置的位置
7. 不独自一人在超净室做实验

安全无小事，一定要谨慎！ 谨慎！ 再谨慎！

2. 同位素化学提纯方法建立

2.1 样品制备

2.1.1 样品采集及处理

2.1.2 样品消解

2.2 化学分离

2.2.1 离子交换树脂

2.2.2 离子交换柱

2.2.3 淋滤曲线

2.2.4 回收率

2.2.5 化学流程

不能多！

不要少！

2.1.1 样品制备：样品采集及处理

- 采集的样品是否有代表性？
- 采集过程中是否有丢失？或者引入污染？
 - 水样：微生物可能会带走目标元素
 - 水样过滤：滤芯可能会引入污染
- 固体样品研磨时是否引入污染？
 - 研磨时避免金属工具
- 样品是否需要淋洗？淋洗时是否会有丢失？
 - 选用合适的试剂，摸索淋洗时间

2.1.2 样品制备：样品消解

样品消解是否完全？消解过程中是否有丢失？

常用试剂：HCl、HNO₃、HF、（反）王水、H₂O₂、助溶剂（如NaOH）、
HClO₄（遇有机物会燃烧，需要特殊通风橱）

常用方法：

溶样罐+电热板（常压）

溶样弹+烘箱（高压）

微波消解

高压灰化仪

碳酸盐类、磷酸盐类、硫酸盐类多采用稀酸和有机溶剂

助溶剂法（防止引入污染，如硼酸锂等）

灰化法

警惕特氟龙材料的记忆效应！

2.1.2 样品制备：样品消解

> Teflon beaker+ Hot plate



试剂：
HF、HNO₃、HCl、
王水.....

优点：操作简单、清洗简便

缺点：有机物、难溶矿物效果不佳

> 溶样弹+钢套+烘箱（闷罐）



试剂：
HF、HNO₃、HCl、
王水.....

优点：有机物、难溶矿物消解效果好

缺点：清洗、溶样周期长，本底不易控制

> 微波消解



试剂：
HF、HNO₃、HCl
王水.....

优点：对有机物消解能力强

缺点：本底不易控制，单次溶样个数受限

> 高压灰化仪（HPAs）



试剂：
HNO₃、HCl, HPAs,
300° C, 180 min

优点：有效消解有机物、氧化物和合金

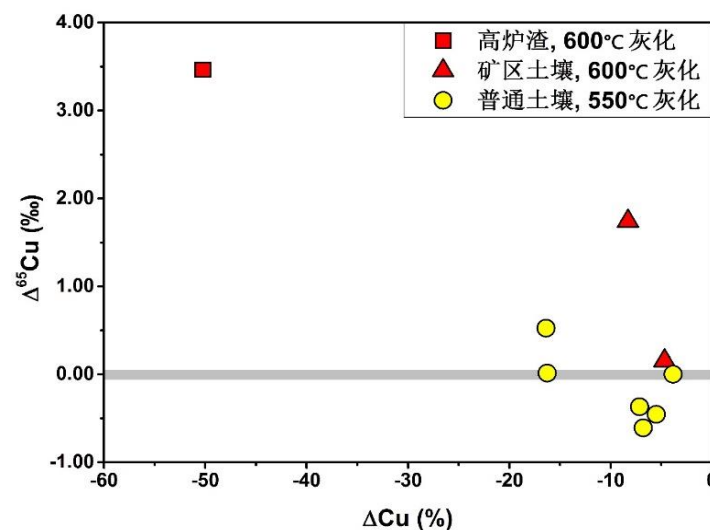
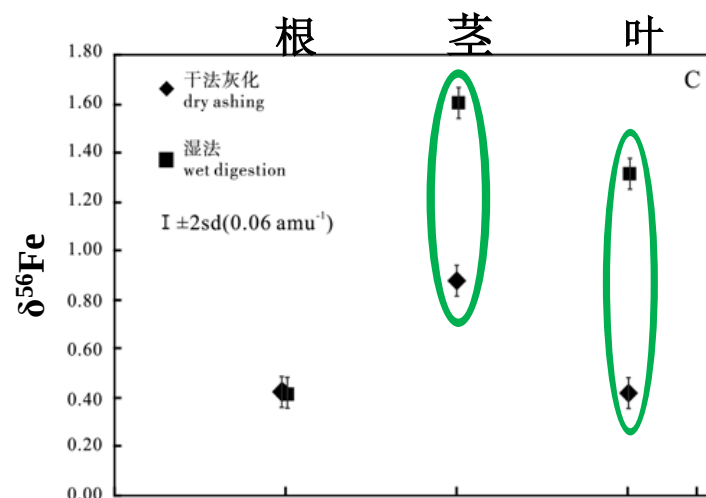
缺点：清洗步骤复杂，单次溶样个数受限

2.1.2 样品制备：样品消解--灰化法



优点：操作简便、有机物分解效果好、减少强氧化性酸的使用

缺点：丢失易挥发性元素



灰化过程丢失挥发性组分→同位素分馏

李世珍等, 2011; 张兴超等, 2018

2.2 化学分离

将目标元素与其它元素分开，对目标元素进行纯化和富集

1. 是否会引入污染？

保证试剂、树脂、容器无污染

2. 是否会造成同位素分馏？

保证回收率接近100%，或使用双稀释剂

2.2.1 化学分离：离子交换树脂

离子交换树脂的种类：

1. 阴离子：AG1系列，Dowex 1系列等
2. 阳离子：AG50W系列，Dowex 50系列等
3. 特效树脂：Sr Spec，LN，TODGA，TRU等

树脂承载量（Capacity）

表示为：毫当量/g（干树脂）、毫当量/mL（湿树脂）

毫当量（milliequivalent、meq）是指与1mmol氢离子结合所需的物质质量

~3-5%的树脂承载量在分离时有效

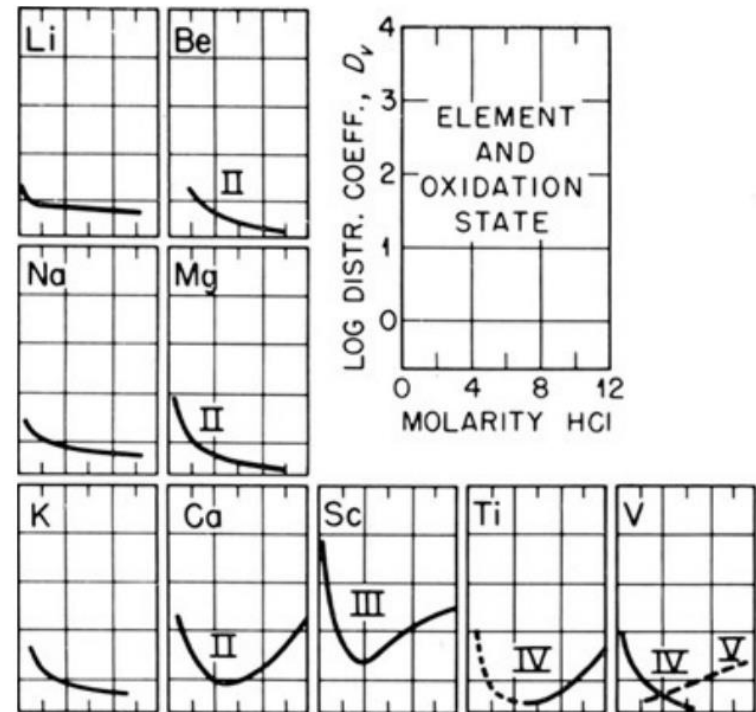
2.2.1 化学分离：离子交换树脂

平衡分配系数： The equilibrium distribution coefficient (K_d)

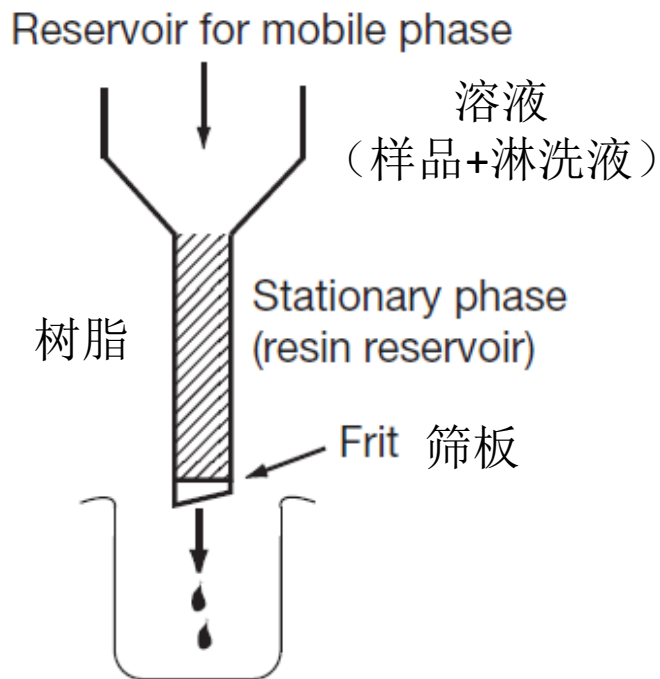
$$K_d = \frac{\text{amount of component per gram dry exchanger}}{\text{amount of component per millilitre of mobile phase}}$$
$$= \frac{C_{\text{solid}}}{C_{\text{liquid}}}$$
$$= \frac{\text{留在树脂上的}}{\text{进入溶液中的}}$$

K_d 值取决于酸的种类、浓度，
元素的价态等

利用不同的 K_d 值，尽可能将
目标元素与其它元素分开

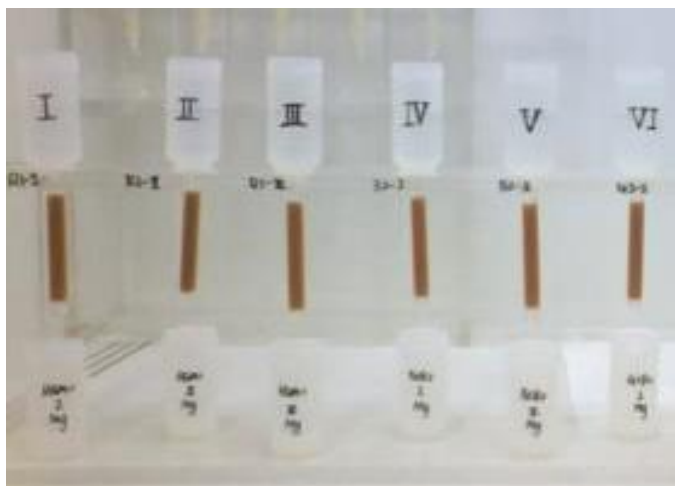


2.2.2 化学分离：离子交换柱

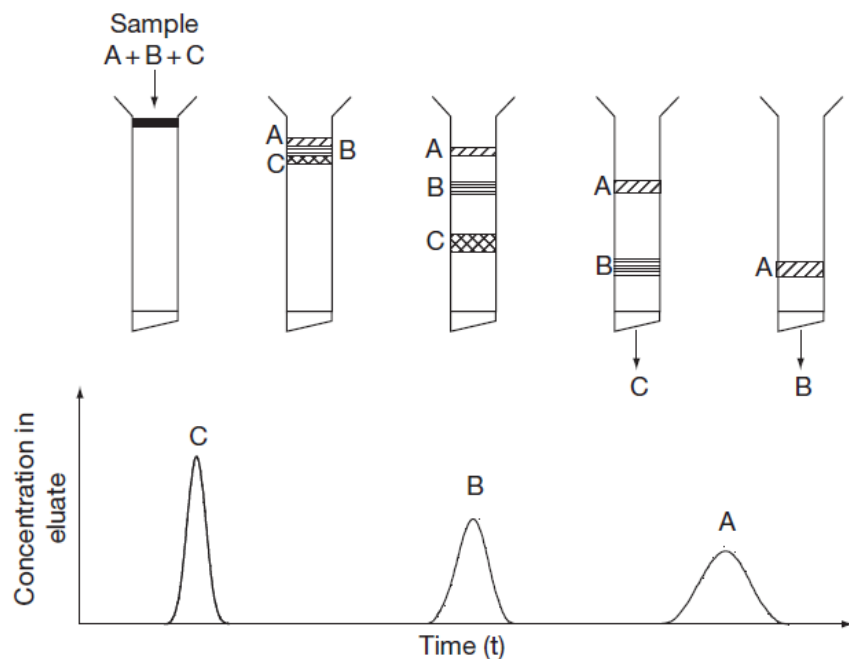


化学分离的方式：

1. 目标元素不与树脂结合，直接流出；其它元素与树脂结合，留在树脂上。
(缺点：样品量受限制)
2. 目标元素先与树脂结合，留在树脂上；其它元素不与树脂结合，流出；之后目标元素被洗脱
3. 不同元素 K_d 值不同，洗脱顺序不同，由此将不同元素分开



2.2.3 化学分离：淋滤曲线

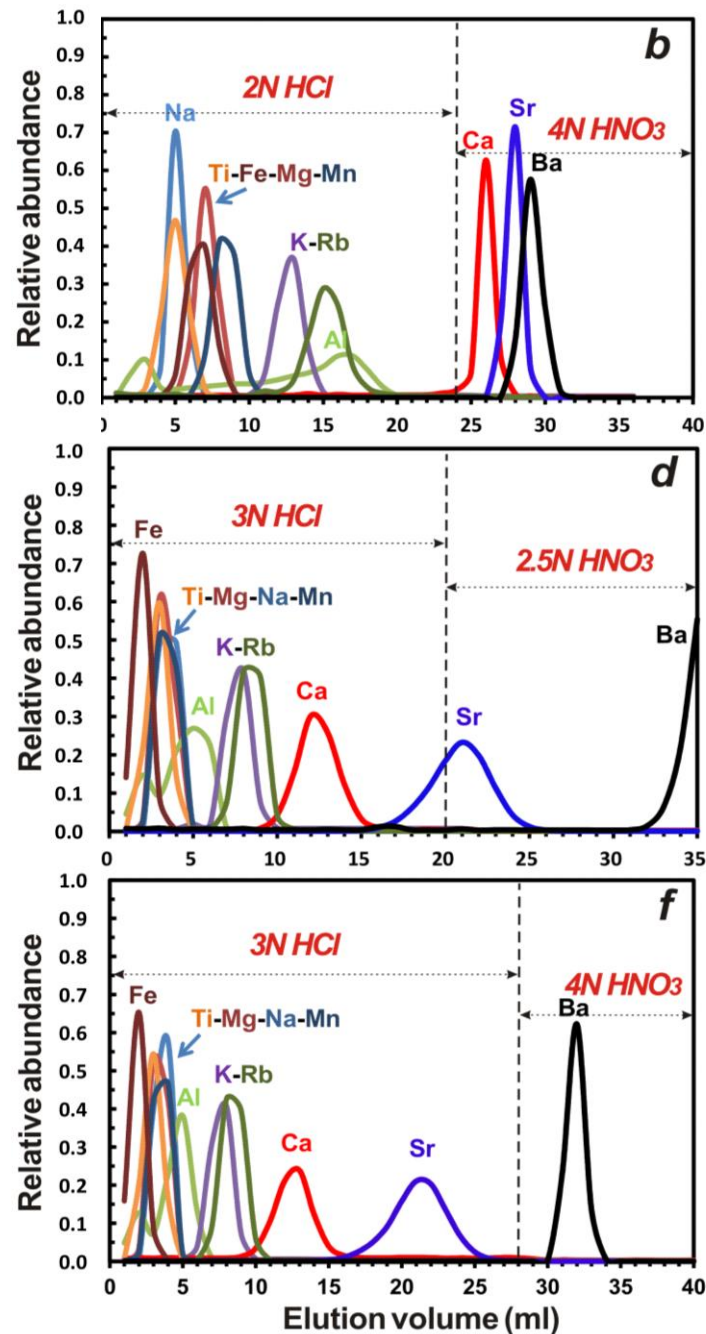


$$K_{dA} > K_{dB} > K_{dC}$$

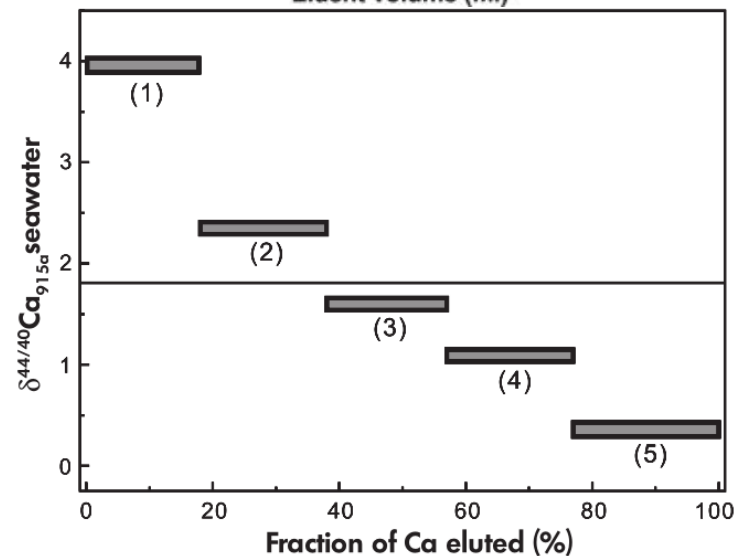
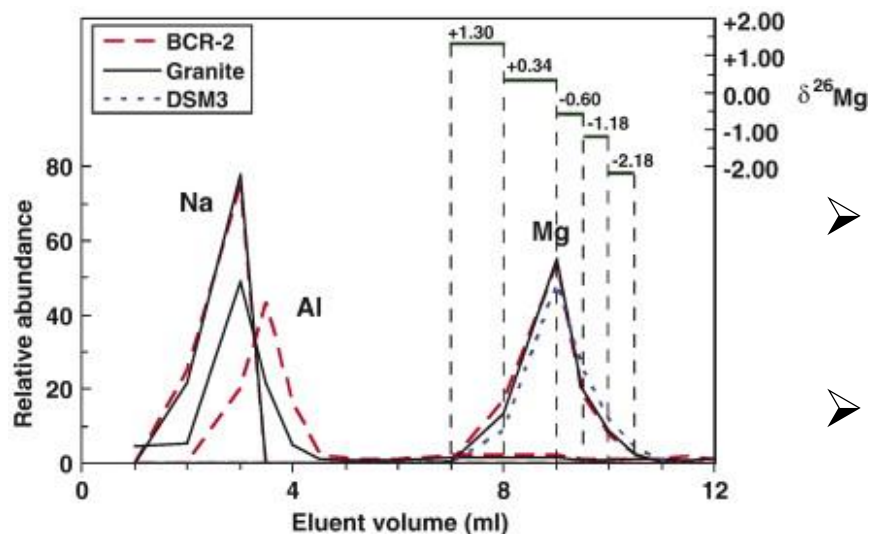
淋滤曲线

- 分离效果好（分得开，无拖尾）；
- 时间短

影响因素：树脂目数、柱子（内径/长度）等



2.2.4 化学分离：回收率（100%）

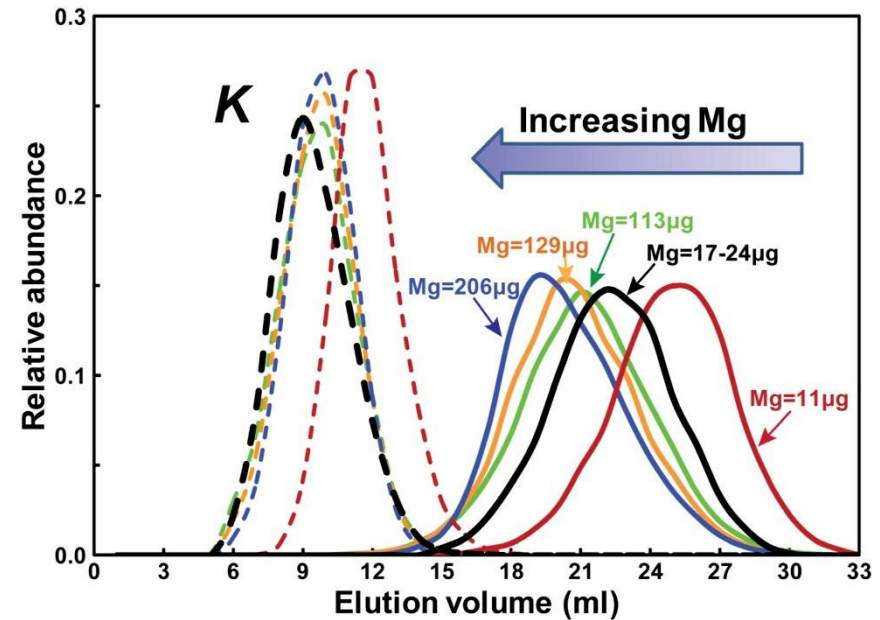


- Lindner (1954) 发现Ca同位素在化学分离过程中会发生显著的同位素分馏
- 其它同位素体系（Fe、Nd等）也发现了类似分馏
- 重的同位素先被淋洗出来，轻的后被淋洗出来

回收率 $\neq$ 100%，测量值偏离真实值

2.2.5 化学分离：样品属性效应

样品属性效应：样品间目标元素和基质的明显差异会导致柱效应的出现，如过载或回收不全等（朱建明，2020）



An et al., 2014

化学流程要考虑样品性质：

如土壤、岩石、植物、水、陨石等，由于其化学组成不同，需要去除的基质元素不同，所需化学流程也可能不同

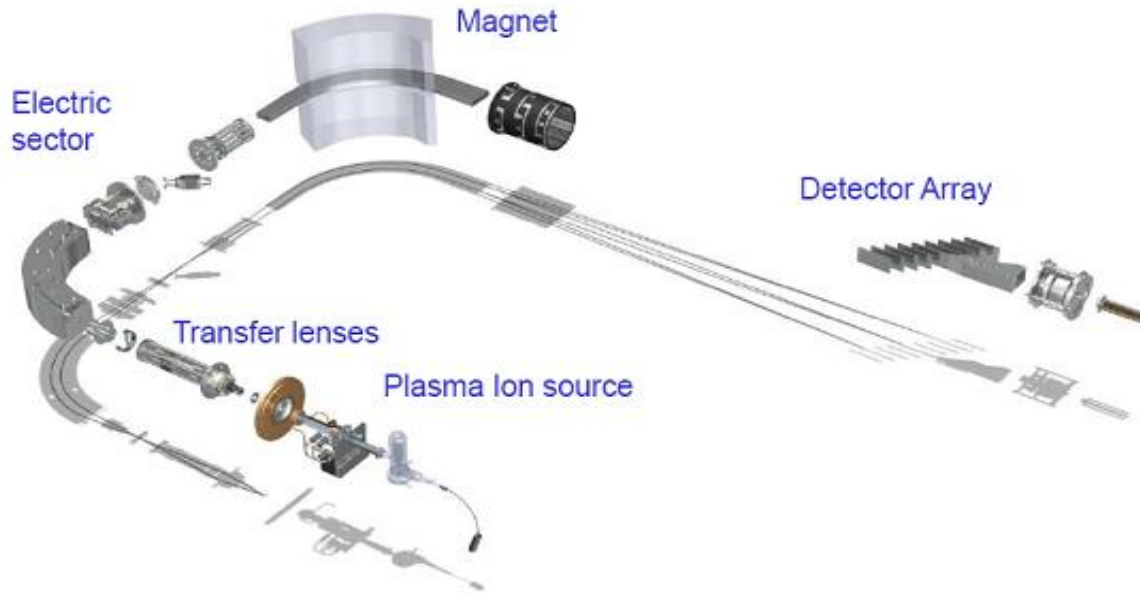
2.2 化学流程

1. 清洗树脂：降低空白
2. 装柱：体积保持一致，不能有气泡
3. 进一步清洗树脂
4. 平衡树脂（Conditioning）：与上样介质保持一致
5. 上样：速度要慢
6. 淋洗基质元素（有时直接接样）
7. 接取目标元素：高回收率、低基质含量
8. 清洗树脂（如需再用）：洗掉残留杂质元素
9. 保存树脂：弱酸中保存，定期更换

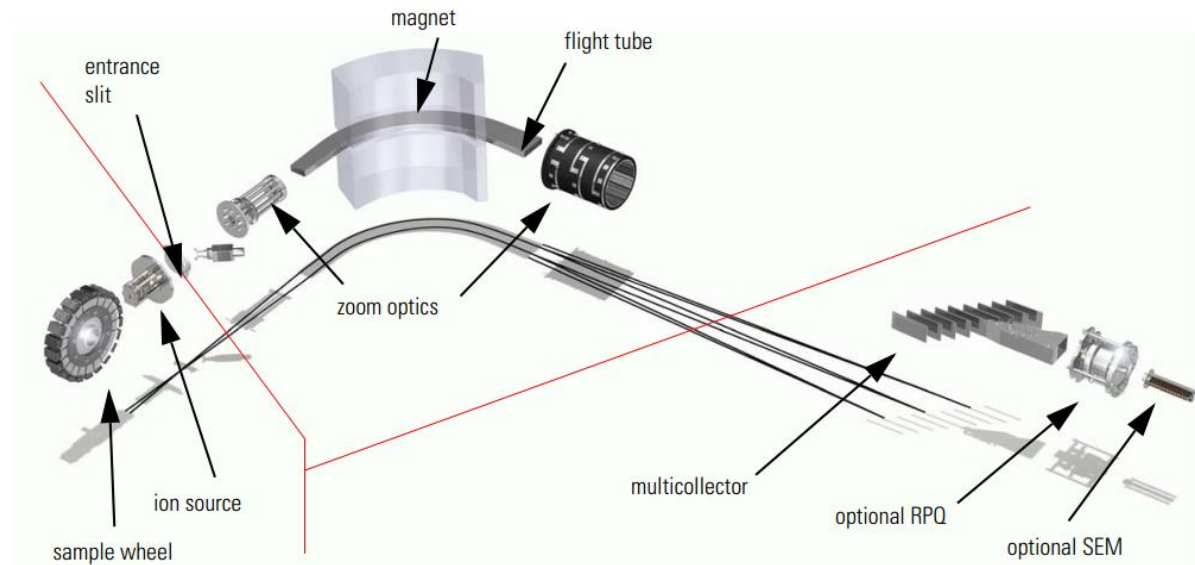
如何检验化学流程？

1. 空白：全流程
2. 标样：用已知同位素组成的标准物质进行过柱，测量其同位素组成
3. 重复样：同一样品分别过柱，测量其同位素组成

3.1 同位素质谱测量：MC-ICP-MS和TIMS



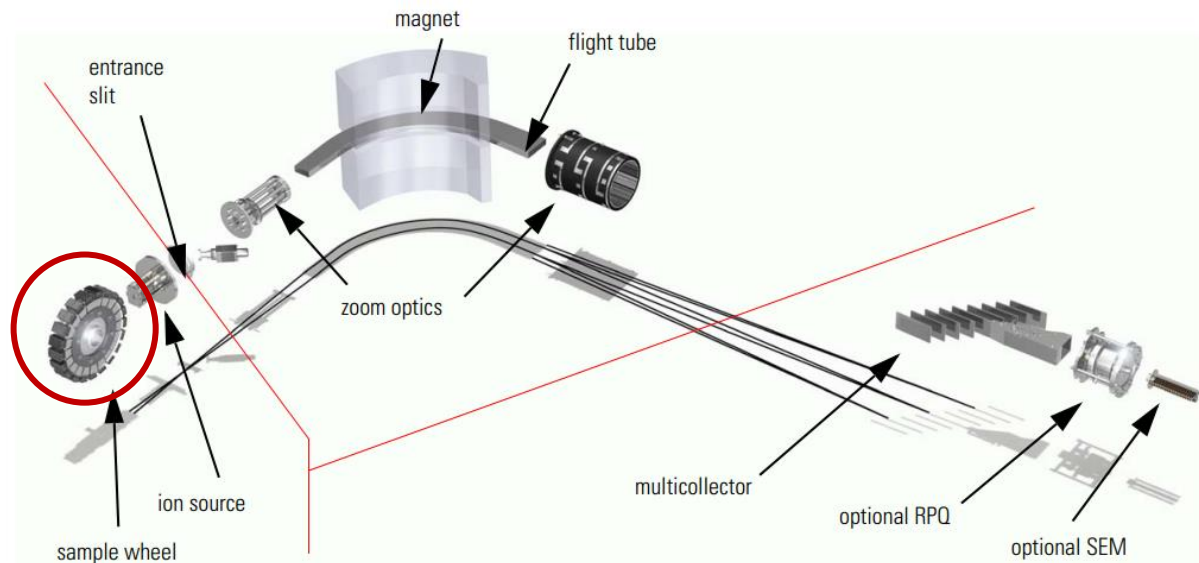
MC-ICP-MS:
Neptune (Plus),
Nu Plasma II/III, 1700, Sapphire



图片来自Thermo-Fisher

TIMS: Triton (Plus)

3.1.1 TIMS



图片来自Thermo-Fisher

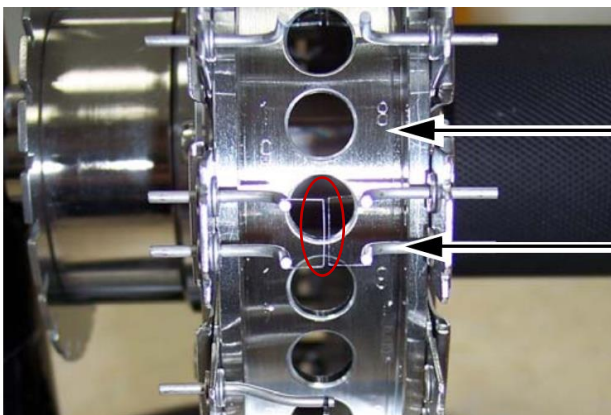
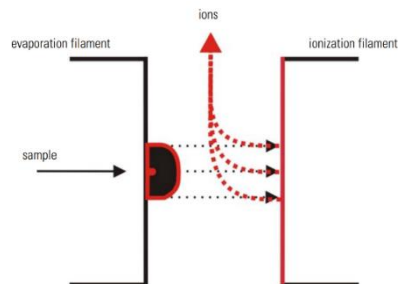
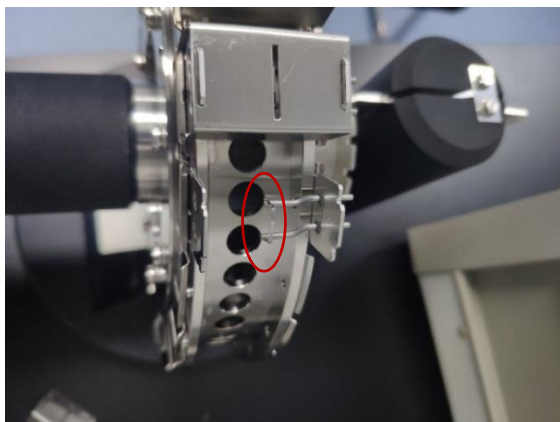
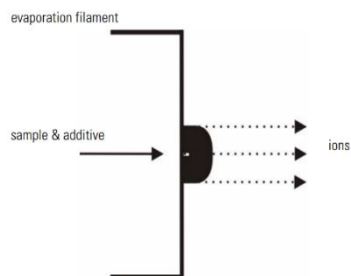


固体进样；

样品仓要抽真空

图片来自中科大宇宙化学与地球化学实验室

3.1.1 TIMS

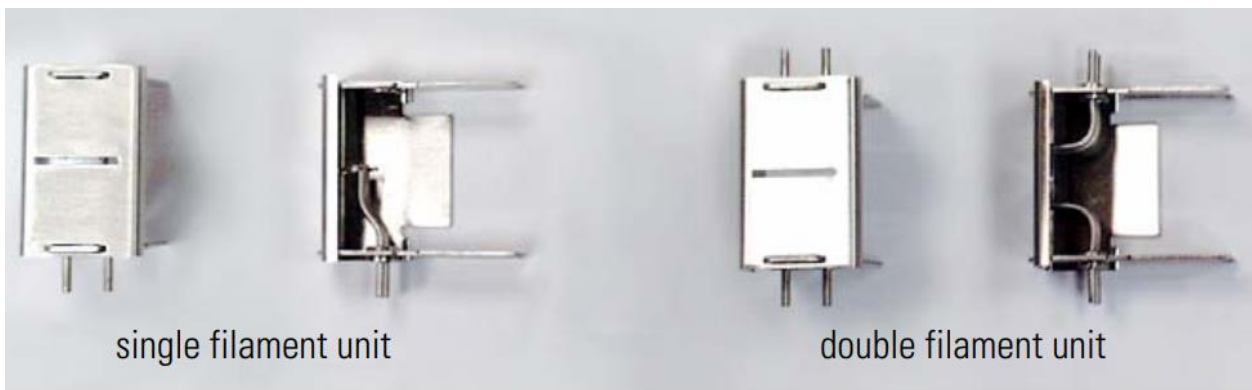


金属带材料：
Ta、Re、W、Pt等

金属带结构：
单、双、三带

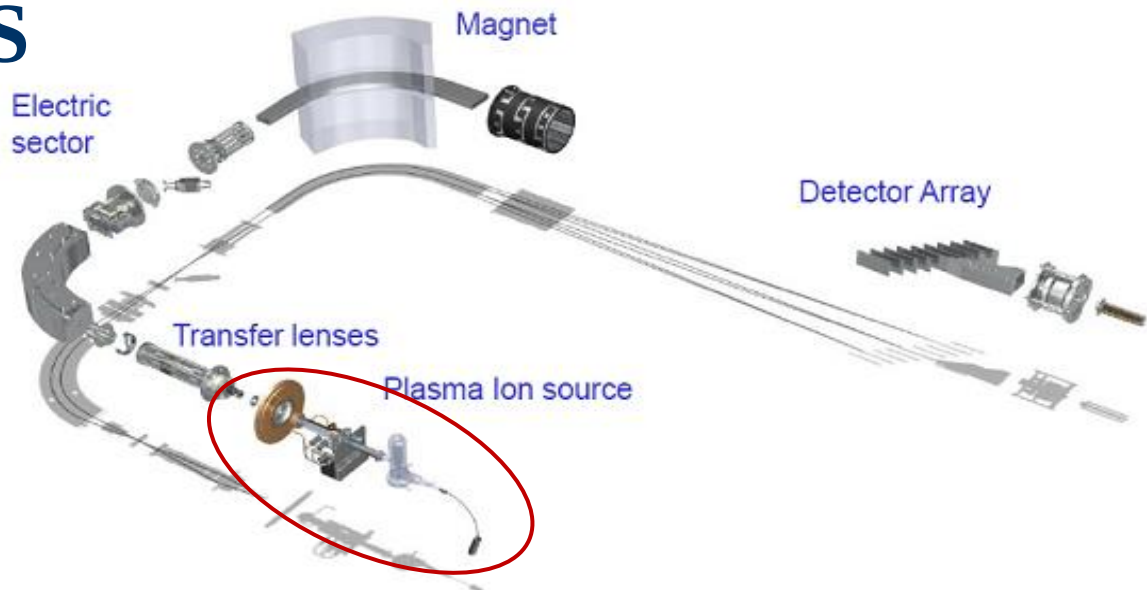
点样方式：
覆盖式、三明治式

激发剂种类多



图片来自Thermo-Fisher

3.1.2 MC-ICP-MS



溶液进样：

- 雾化器（干法、湿法）
- 雾室（石英、特氟龙）
- 锥（样品锥、截取锥）
- 矩管、狭缝等

3.1.2 MC-ICP-MS: 进样系统

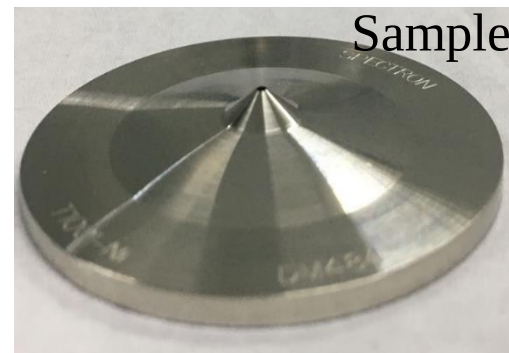
雾化器



ES-2002-3503



Saville



Sample



Jet

ESI

膜去溶



ESI Apex



Cetac Aridus II



X

H

提高信号灵敏度和稳定性是
获得高精度分析方法的前提

MC-ICP-MS与TIMS比较

	MC-ICP-MS	TIMS
优点	大部分元素电离效率高	干扰少
	测试速度快	对化学流程要求低
	可以与激光连接，实现微区原位分析	所需样品量少
		受环境影响小，仪器更稳定
局限	质量歧视效应更明显	一些元素难电离
	干扰元素更多、更复杂	测试效率低

根据需测同位素体系，选择仪器！

3.1.3 MC-ICP-MS：质量歧视校正

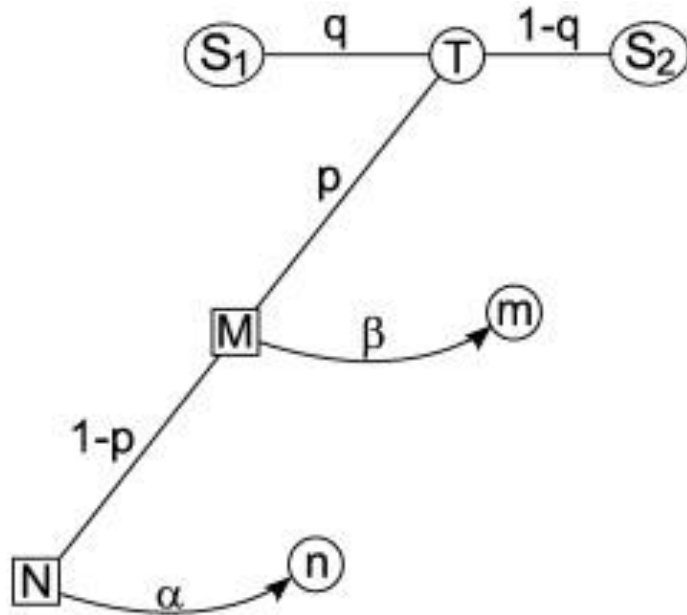
质量歧视效应（同位素歧视效应）：

在同位素分析过程中仪器引起的分馏效应

校正：

- 标样-样品间插法（**SSB**）： $\delta^{138/134}\text{Ba}=[(^{138/134}\text{Ba})_{\text{sample}}/(^{138/134}\text{Ba})_{\text{standard}}-1] \times 1000$
- 元素外标法：Cu校正Zn同位素；Ag校正Cd同位素；
- 双稀释剂法（**DS**）：选2个已知组成的同位素与自然样品混合，再对混合物进行质谱测定，用数学迭代法算出样品的同位素组成。适用有4个及4个以上的稳定同位素体系

3.1.3 MC-ICP-MS: 双稀释剂法



以Fe为例:

S1: ^{57}Fe

S2: ^{58}Fe

S1: S2 = q : (1-q)

T: S1与S2的混合物

N: 自然样品的真实值

n: 自然样品的测量值

M: 样品与双稀释剂混合物的真实值

m: 样品与双稀释剂混合物的测量值

α , β : 分馏系数

$$\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_N = \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_n \left(\frac{55.9349}{53.9396}\right)^{-\alpha}$$

$$\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_M = \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_m \left(\frac{55.9349}{53.9396}\right)^{-\beta}$$

T: N = p : (1-p)

Rudge et al., 2009, Chemical Geology: 给出33个元素的不同稀释剂组合及误差的数学模型

李津等, 2011; He et al., 2017; Zhang and Qin, 2018; 白江昊等, 2020

3.1.4 MC-ICP-MS: 标样

纯标样（不需化学流程纯化）

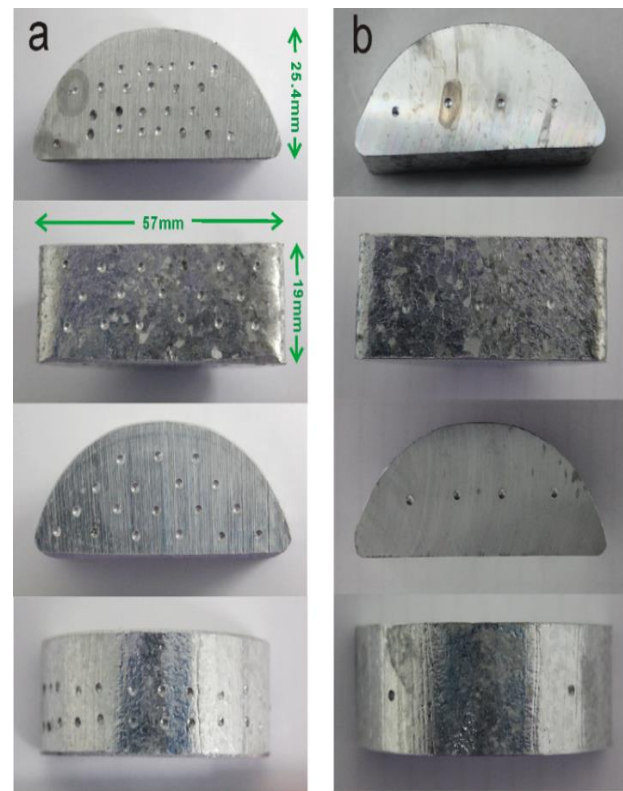
- 国际基准标样（delta zero materials）：海水、IRMM、NIST、实验室内部标定（DSM-3、AA-V）（有些标样已经售罄）
- 实验室内标：用于仪器测量时监控仪器状态

标准物质：用于化学流程的监控

- 岩石、土壤、沉积物、生物样品、矿物等
- 主要来自USGS、NIST、GSJ、NRC CRM (GBW)等

标样信息查询：GeoReM Database

Zn同位素标准物质JMC-Lyon已经停产
新标定NIST SRM683作为新的Zn同位素国际标样

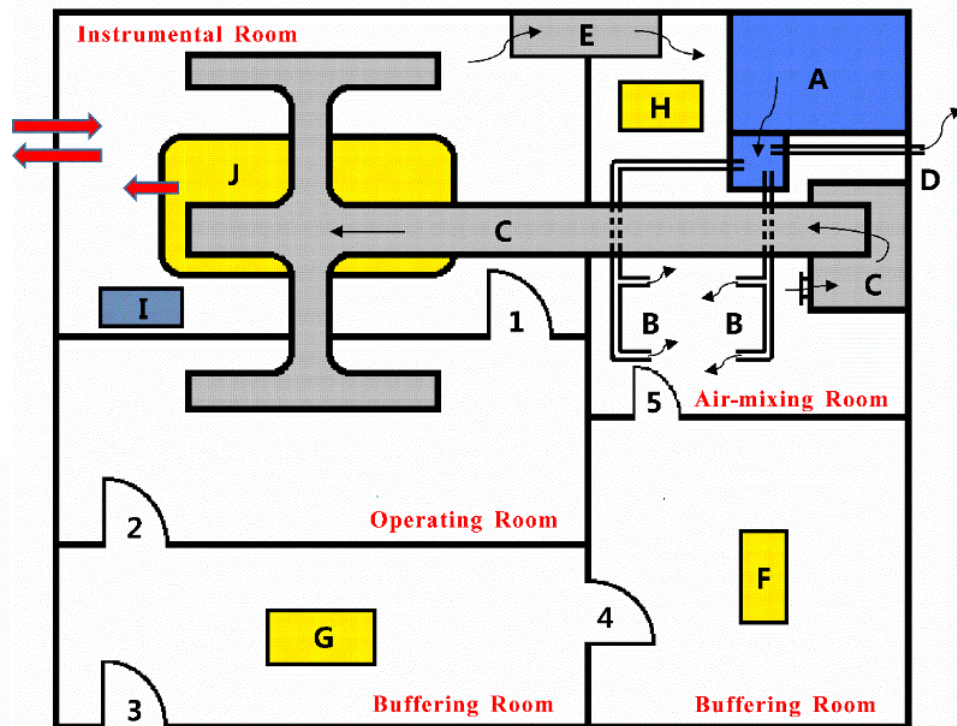
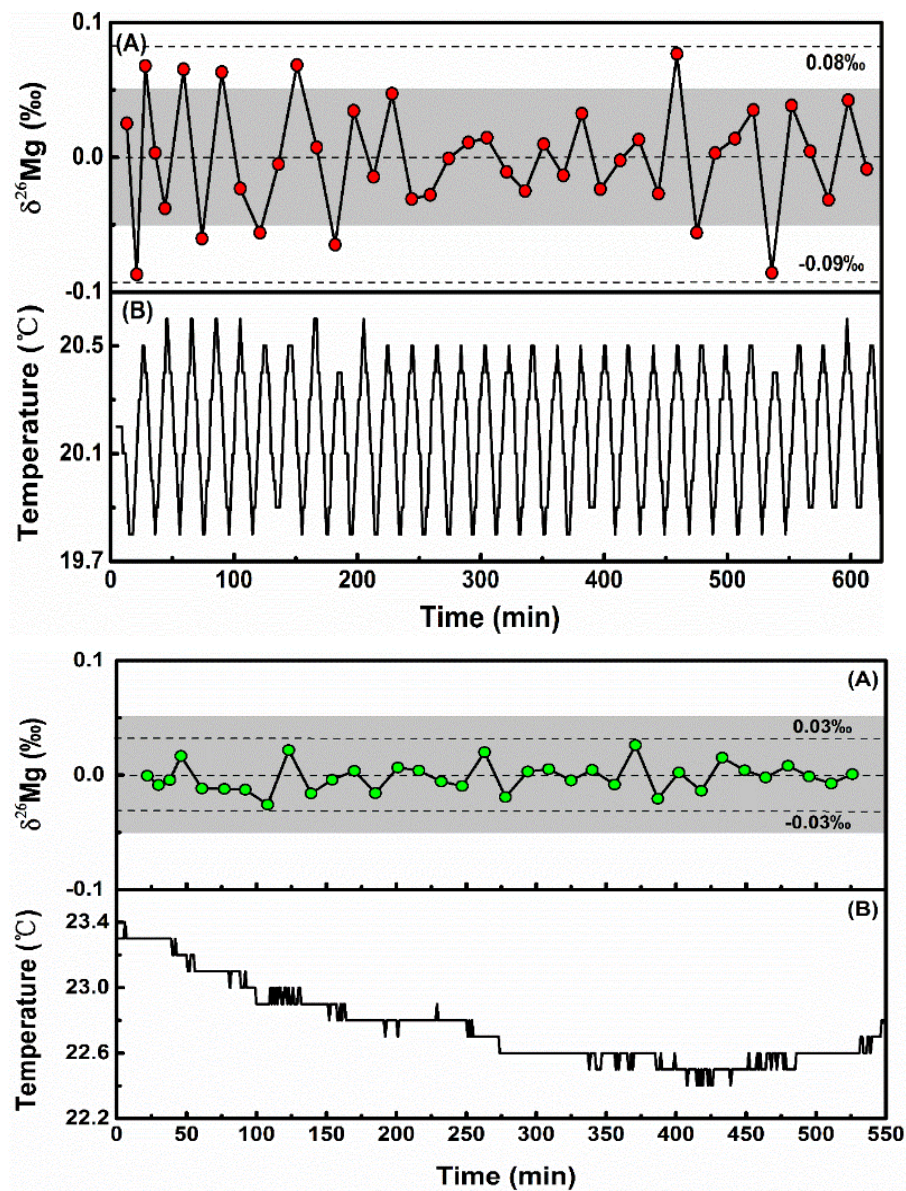


3.1.5 MC-ICP-MS：测试影响因素

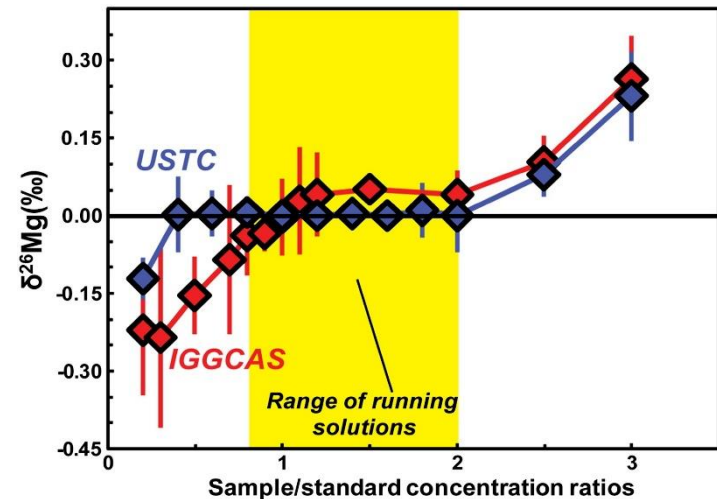
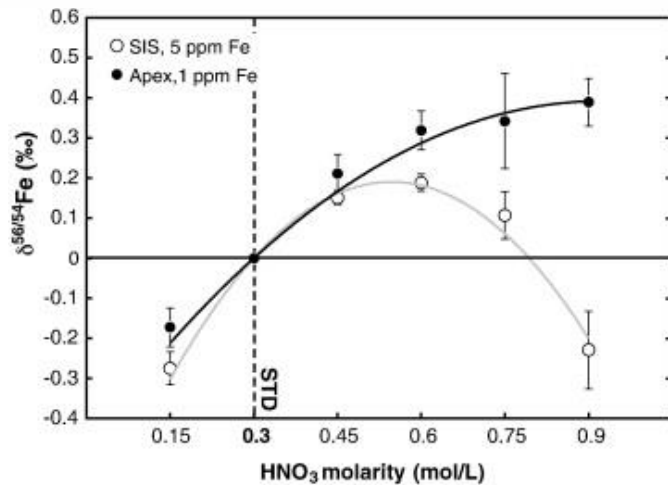
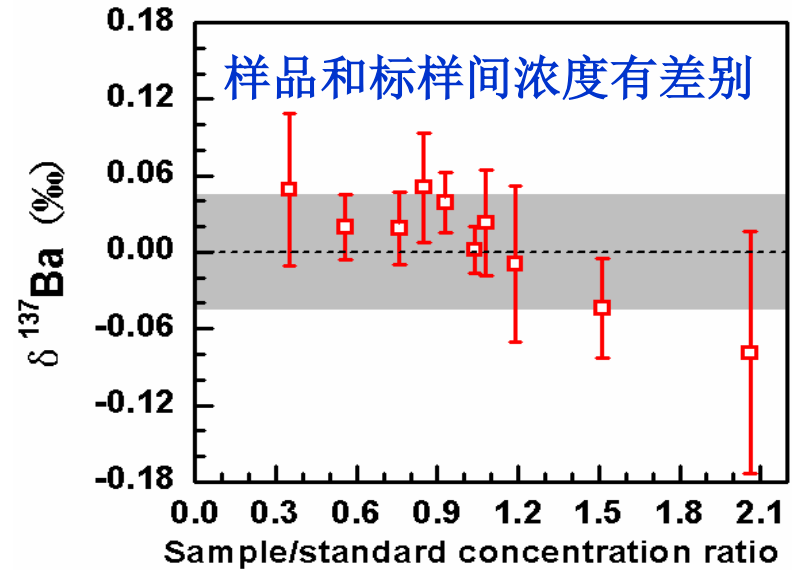
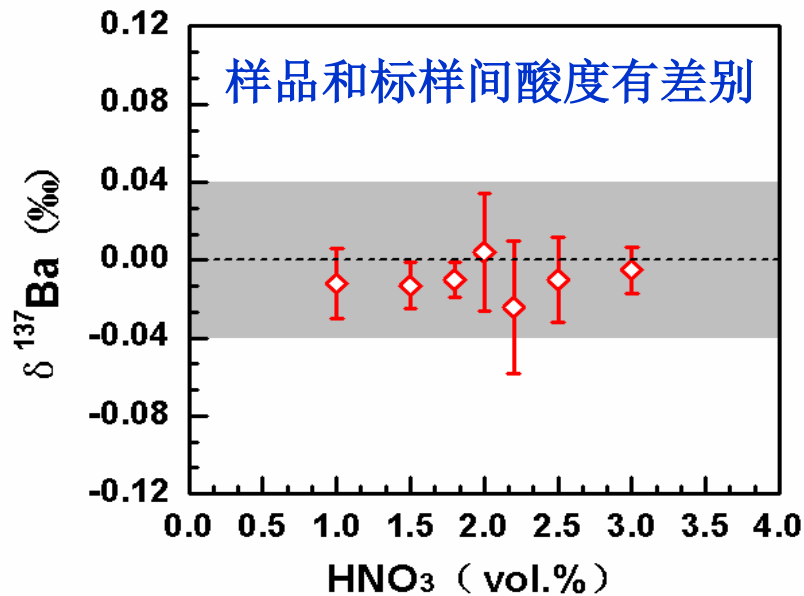
可能影响的因素：

- 环境温度、湿度
- 酸度、浓度
- 基质元素干扰
- 多原子离子团干扰
- 同质异位素干扰
- 双电荷离子干扰 ($^{88}\text{Sr}^{2+}$ 对 $^{44}\text{Ca}^{+}$)
-

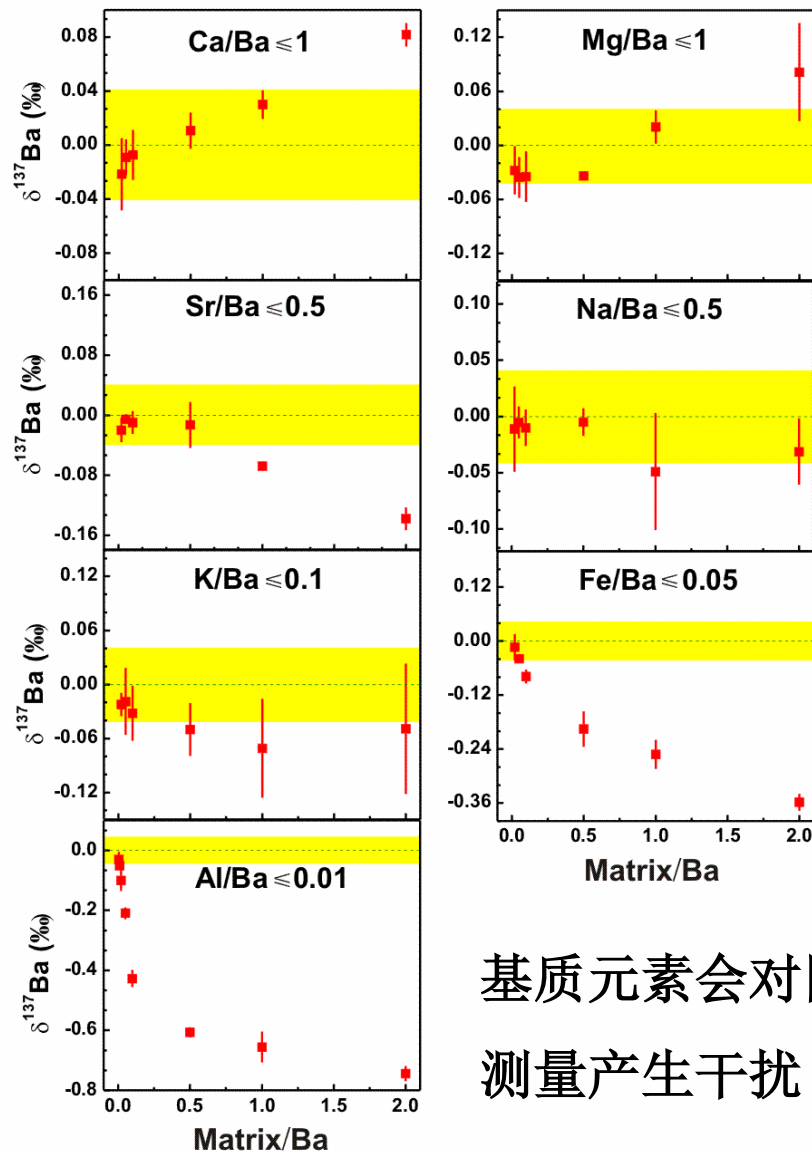
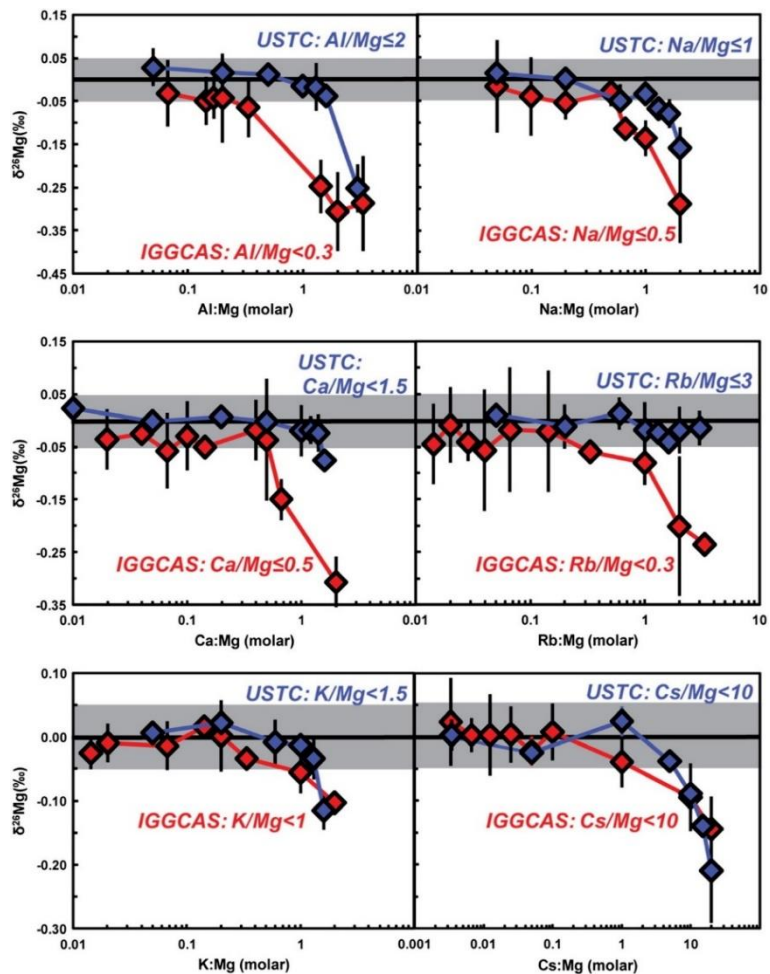
3.1.5 MC-ICP-MS: 测试影响因素—温度



3.1.5 MC-ICP-MS: 测试影响因素—酸度、浓度

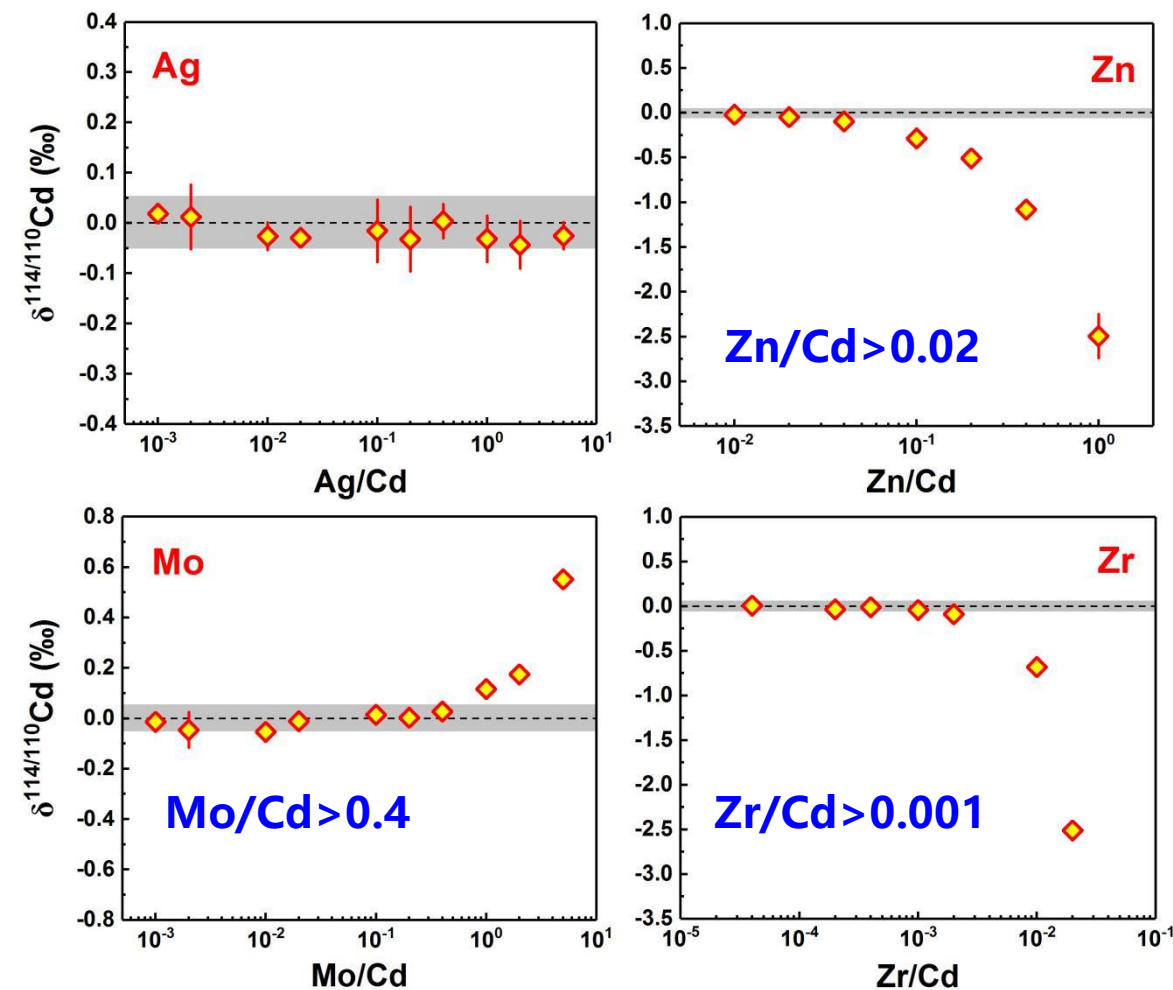


3.1.5 MC-ICP-MS: 测试影响因素—基质元素



基质元素会对同位素
测量产生干扰!

3.1.5 MC-ICP-MS: 多原子离子团干扰

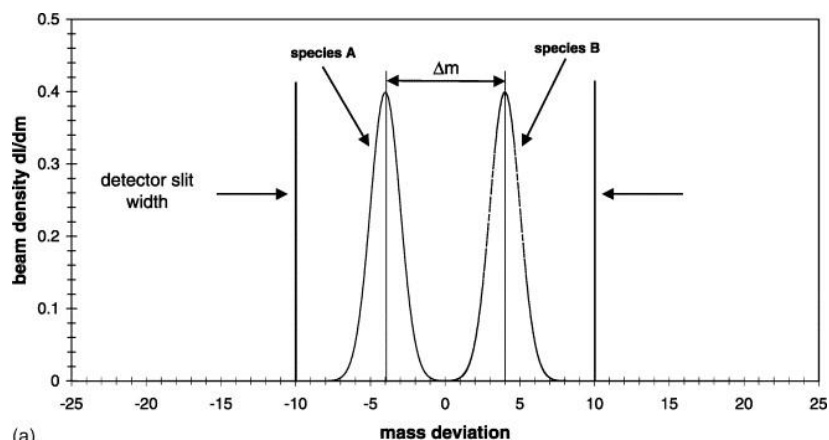


Ag、Zn、Mo和Zr会与H、N、O、Ar结合形成等重的离子团干扰Cd同位素测量

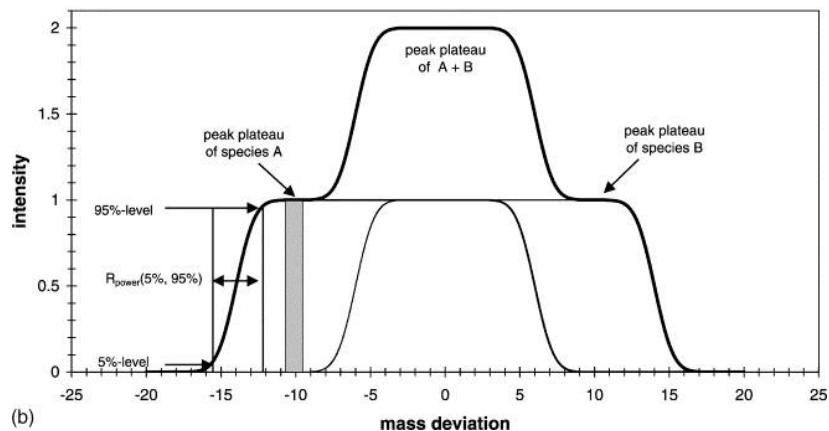
提高化学纯化效率

3.1.5 MC-ICP-MS: 多原子离子团干扰

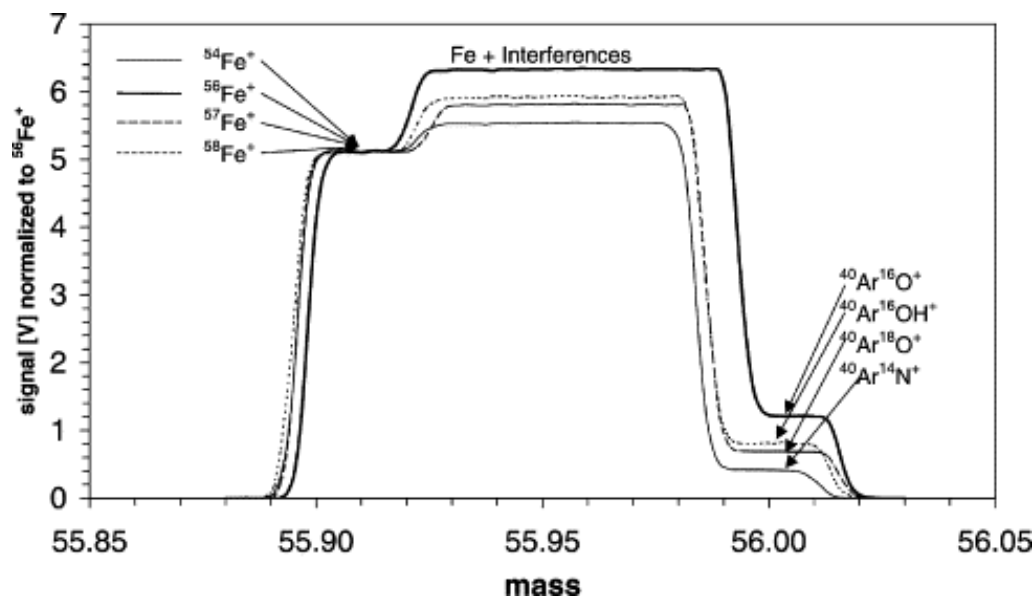
来自Ar、CO₂、N、O等结合产生的多原子离子团的干扰



(a)



(b)



- 采用高分辨模式;
- 调整仪器参数, 降低干扰

3.1.5 MC-ICP-MS: 同质异位素干扰

	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	120
Cd		1.25		0.89		12.49	12.8	24.13	12.22	28.73		7.49	
Pd	22.33	27.33		26.46		11.72							
Sn								0.97		0.66	0.34	14.54	33.58
In									4.29		95.71		

指数分馏定律: $R_M = R_T \times \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^\beta$, (1) 获得仪器质量分馏系数 β

Pd, Sn 校正:

$$^{110}\text{Pd}_M = ^{105}\text{Pd}_M \times \left(\frac{^{110}\text{Pd}}{^{105}\text{Pd}} \right)_T \times \left(\frac{110}{105} \right)^\beta, (2)$$

$$^{114}\text{Sn}_M = ^{120}\text{Sn}_M \times \left(\frac{^{114}\text{Sn}}{^{120}\text{Sn}} \right)_T \times \left(\frac{114}{120} \right)^\beta, (3)$$

In校正:

$$^{115}\text{Sn}_M = ^{117}\text{Sn}_M \times \left(\frac{^{115}\text{Sn}}{^{117}\text{Sn}} \right)_T \times \left(\frac{115}{117} \right)^\beta, (4)$$

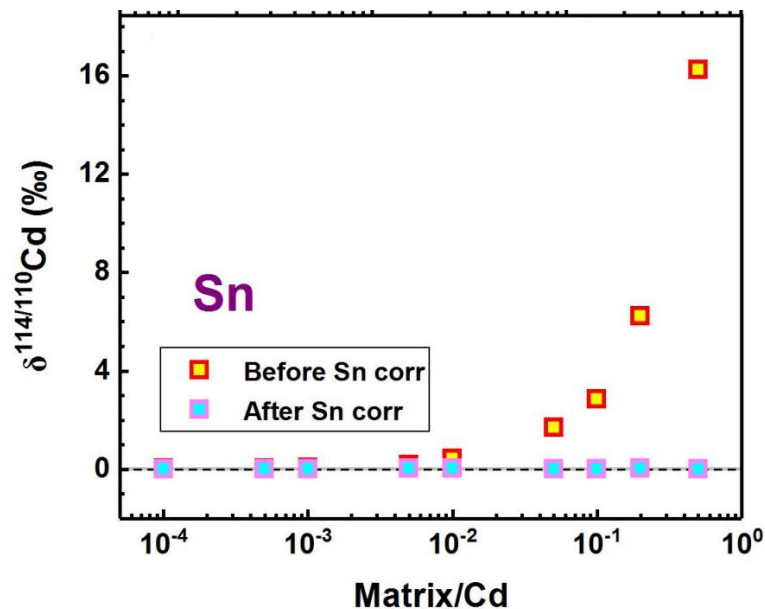
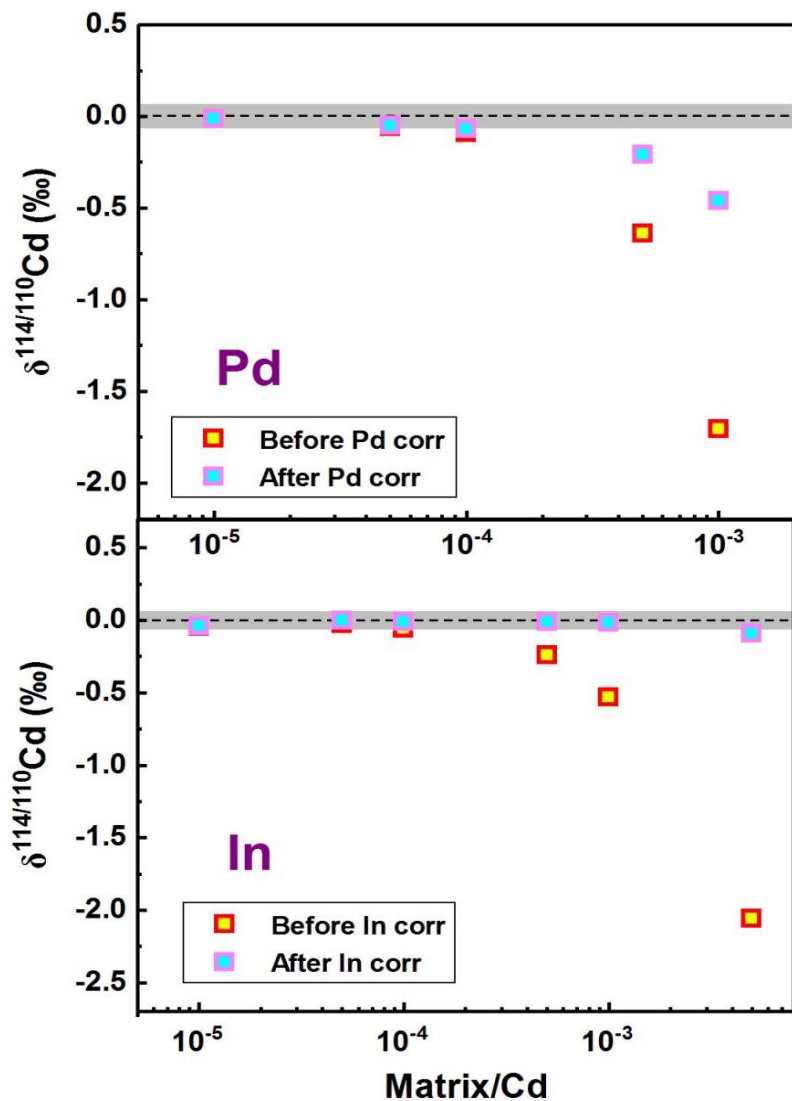
$$^{115}\text{In}_M = ^{115}\text{Signal} - ^{115}\text{Sn}_M, (5)$$

$$^{113}\text{In}_M = ^{115}\text{In}_M \times \left(\frac{^{113}\text{In}}{^{115}\text{In}} \right)_T \times \left(\frac{113}{115} \right)^\beta, (6)$$

Liu et al., 2020

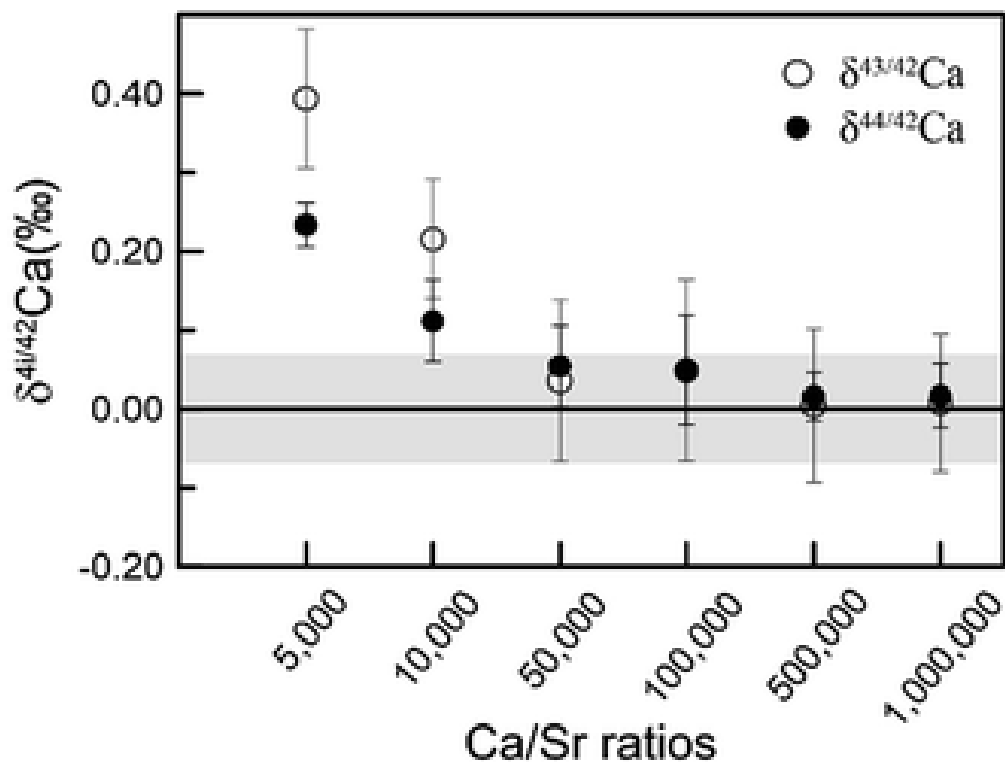
扣除110-113-114上Pd-In-Sn的干扰信号, 获得真实的Cd信号

3.1.5 MC-ICP-MS: 同质异位素干扰



同质异位素残留太多时，
有可能无法准确校正！

3.1.6 MC-ICP-MS: 双电荷离子干扰



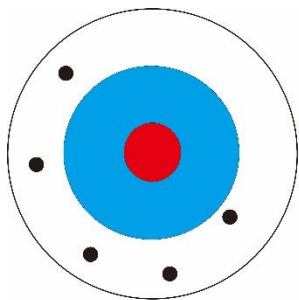
Feng et al., 2018

$^{88}\text{Sr}^{2+}$ 对 $^{44}\text{Ca}^+$ 产生干扰； $^{86}\text{Sr}^{2+}$ 对 $^{43}\text{Ca}^+$ 产生干扰

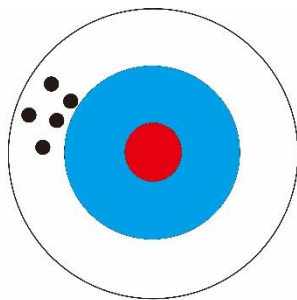
化学流程尽可能将Sr分离

法拉第杯中接收43.5，用以监控 $^{87}\text{Sr}^{++}$ 含量

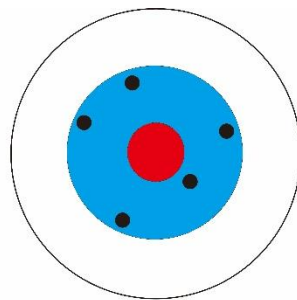
3.2 数据检验



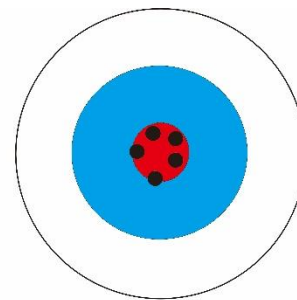
不精密不准确



精密但不准确



不精密但准确



既精密又准确

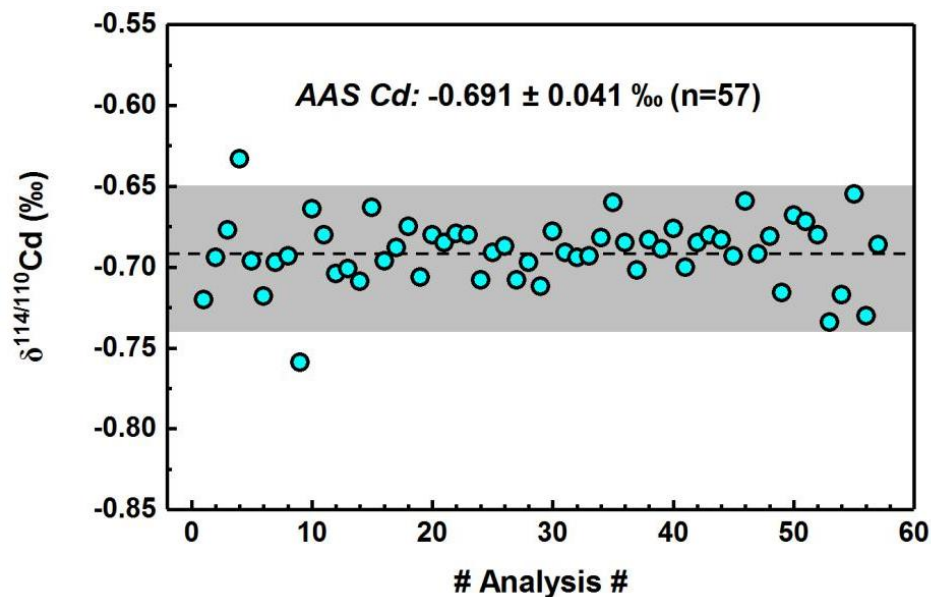
仪器状态：

1. 仪器背景值是否够低？如果较高且稳定，需要做背景扣除
2. （纯）标样是否准确？

化学流程：

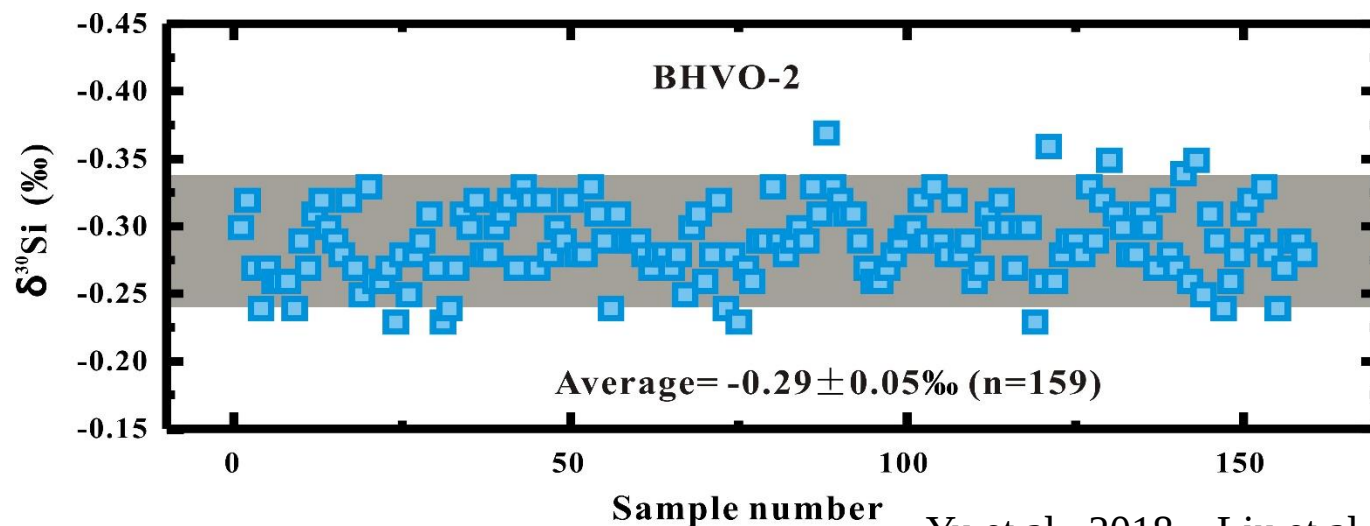
1. 空白：全流程空白是否低
2. 标样：过柱后的标样，其同位素组成与推荐值是否一致
3. 重复样：重复样之间同位素组成是否一致

3.2 实验室长期精度



实验室内标（纯标样）

标准物质（岩石、土壤等）
的长期测量值



Yu et al., 2018; Liu et al., 2020

3.2 数据处理

1. 不同参考标准之间数据的转换

$$\delta_{\text{Sa/St2}} = \frac{\delta_{\text{Sa/St1}} \times \delta_{\text{St1/St2}}}{1\ 000} + \delta_{\text{St1/St2}} + \delta_{\text{Sa/St1}}$$
$$\delta_{\text{Sa/St2}} = \delta_{\text{St1/St2}} + \delta_{\text{Sa/St1}}$$

<10

白江昊等，2020

2. 异常数据点的剔除

异常：指外部条件的异常，不是指数据与预期不符，或者与其它值不类似

剔除数据原则：

- 空白、标样、重复样等不正确；
- 信号异常波动（温度、湿度、参数、进样速度不一致、雾化器堵了等）

不被数据欺骗！不把想法强加给数据！

4.1 同位素分析方法实例：Ba同位素

原子序数	56	元素符号	[Xe]6s ²	电子排布	钡	元素符号
第一电离能/kJ.mol ⁻¹	502.9	Ba	137.33	相对原子质量		
电负性	0.89		727	熔点/°C		
原子半径/pm	222	Barium	1897	沸点/°C		
发现年代	1808		3.51	密度/g.cm ³		
有毒元素						
						体心立方晶
						英文名称

◆ 第六周期、IIA 族，活泼的碱土金属

◆ 主要矿物：

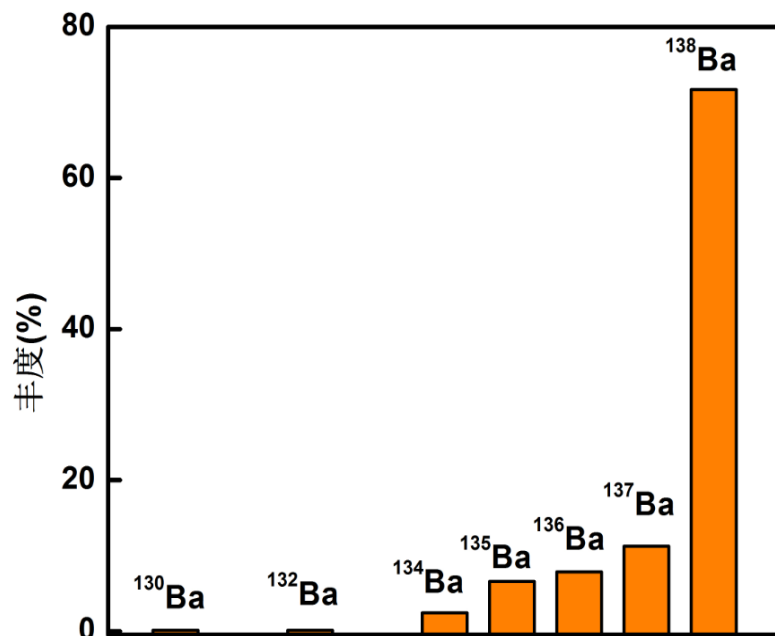
重晶石 (BaSO₄)

毒重石 (BaCO₃)

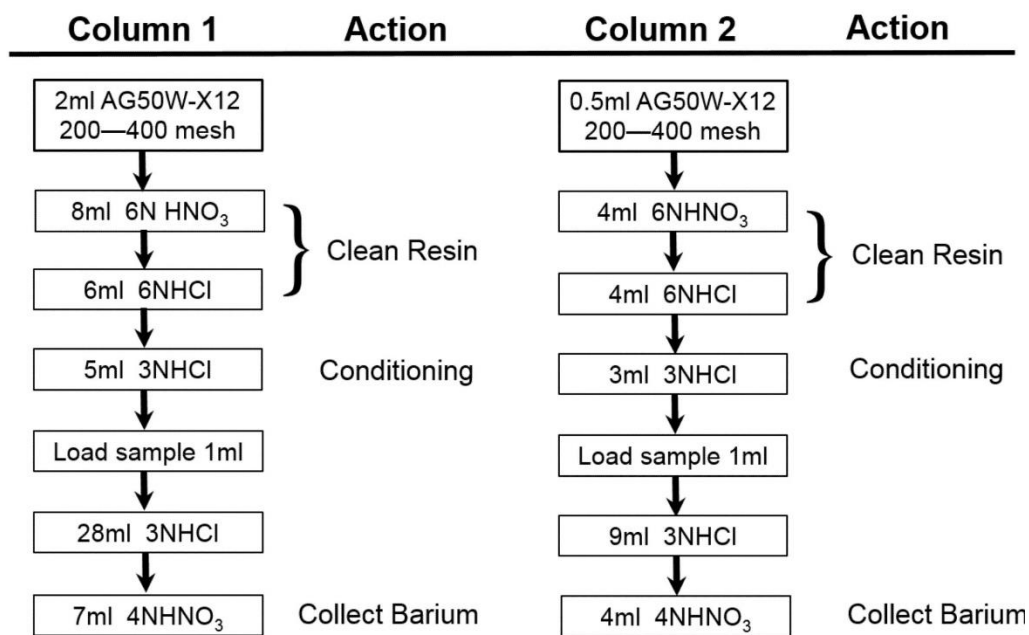
同位素：130、132、134、135、136、137和138

共七个稳定同位素

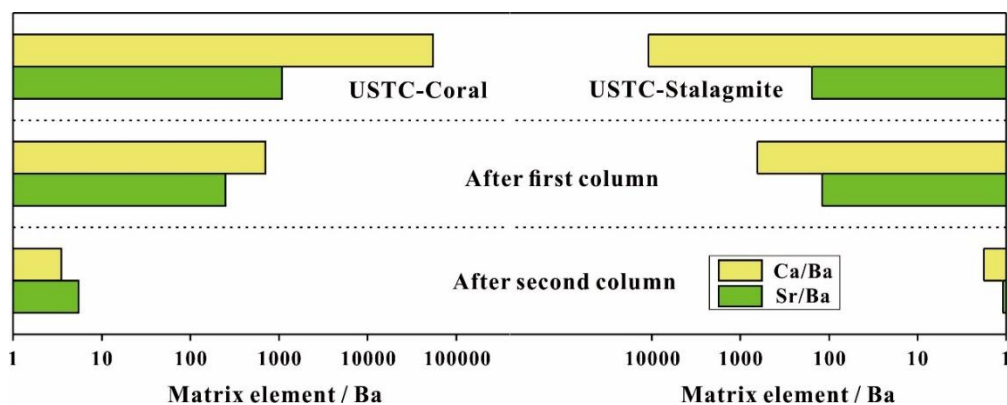
- 示踪俯冲再循环过程
- 示踪低温地球化学的过程（如风化、沉淀等）
- 重建古海洋环境
- 之前无统一的国际基准标样



4.1 同位素分析方法实例：Ba同位素



Nan et al., 2015, 2018

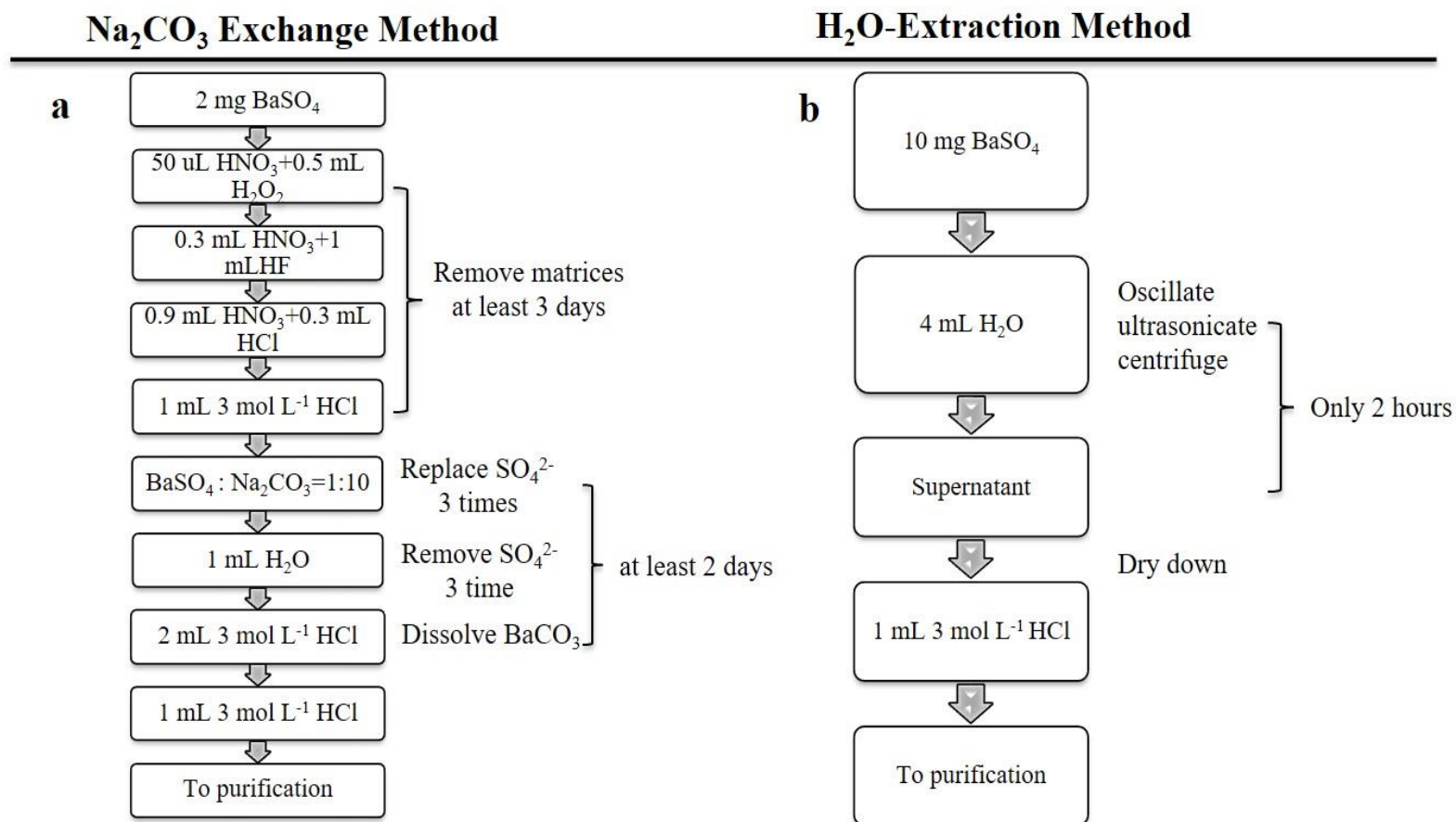


Zeng et al., 2019

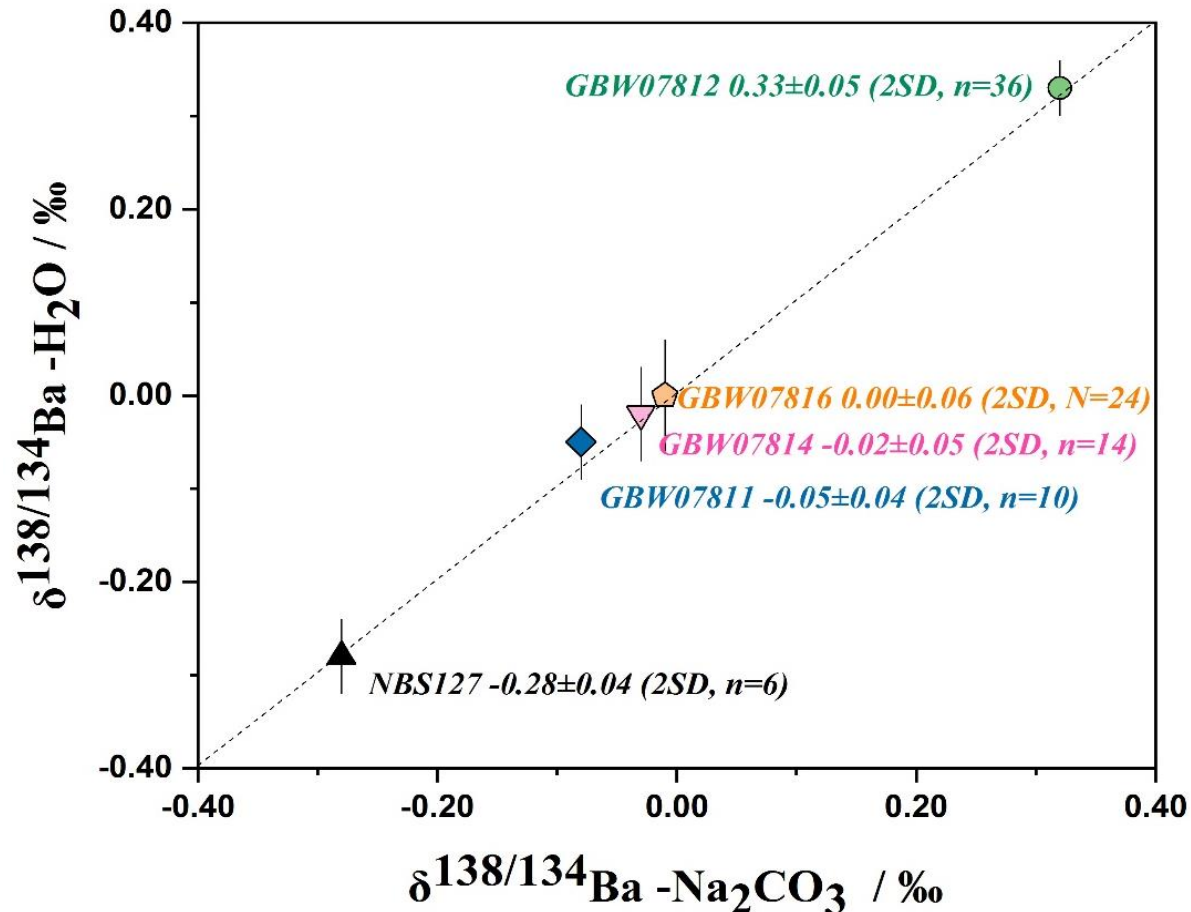
- **2015年：**建立Ba同位素分析方法，用SSB法校正，并提出用NIST SRM3104a作为Ba同位素的国际基准标样（Nan et al., 2015);
- **2017年：**在原有基础上，建立Ba同位素的双稀释剂分析方法，并测得大量岩石样品(Nan et al., 2018);
- **2019年：**建立针对碳酸盐的Ba同位素分析方法，用来分析珊瑚、石笋等样品（Zeng et al., 2019);
- **2019年：**建立针对重晶石的Ba同位素分析方法，用碳酸钠溶样（Tian et al., 2019);
- **2020年：**通过水洗法提取重晶石中的Ba，进行Ba同位素测量，大大缩短测试流程（Tian et al., 2020)

4.1 同位素分析方法实例：Ba同位素

碳酸钠置换实验中发现：重晶石的不完全溶解，不会引起Ba同位素分馏



4.1 同位素分析方法实例：Ba同位素



H_2O 提取法能准确、快速、高效地测量重晶石Ba同位素

4.2 同位素分析方法实例：Cd同位素

- 第五周期IIB族、过渡族金属元素
- 价态：+2，+1，0，-2，自然界中+2为主

陆壳：0.08ppm； 地幔：0.04ppm；

未受污染土壤：0.1-1ppm；

煤、黑色页岩中相对富集，易被有机质吸附

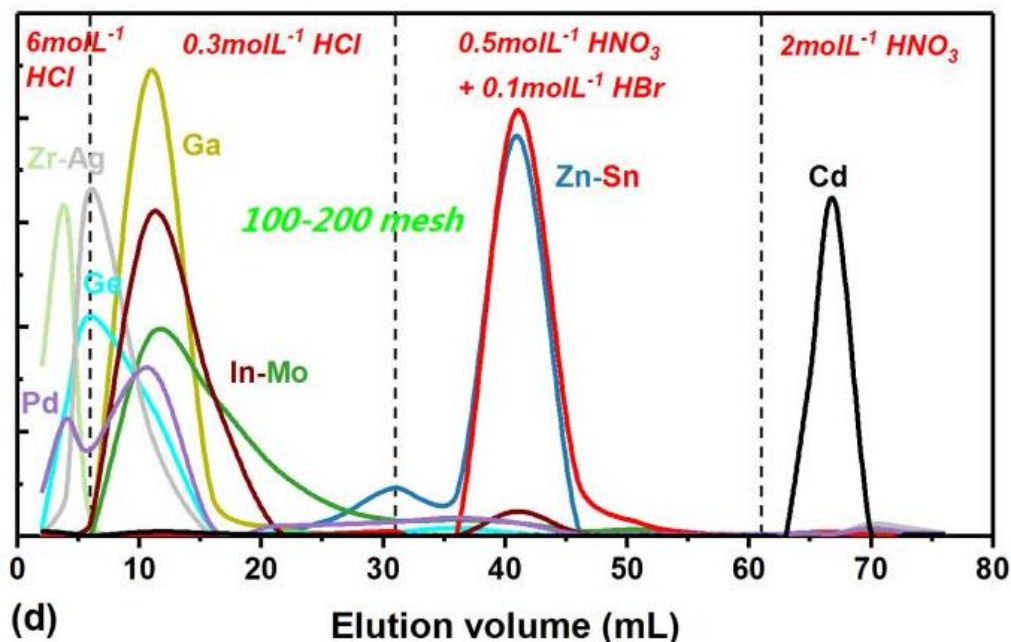
元素名称	
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	8.642
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	320.9
沸点 / $^{\circ}\text{C}$	765
原子序数	48
英文名称	Cadmium
原子半径/pm	148.9
发现年代	1817年
发现者	斯特罗迈耶
元素符号	
电子排布	
相对原子质量	
电负性	
第一电离能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
氧化态	



- 早期宇宙形成过程中的蒸发、冷凝过程等
- 示踪矿床成因和成矿物质来源
- 现代海洋体系中营养元素循环
- 示踪表生环境中重金属污染源（如镉大米等）

4.2 同位素分析方法实例：Cd同位素

- ◆ **难点1:** 自然样品中含量低，干扰元素多，样品消解、纯化困难
- ◆ **难点2:** 土壤植物样品有机质含量高，溶样困难
 - ① 有机质会影响树脂性质和干扰后期测量，需要完全去除有机质
 - ② 能否用**高温灰化法**？

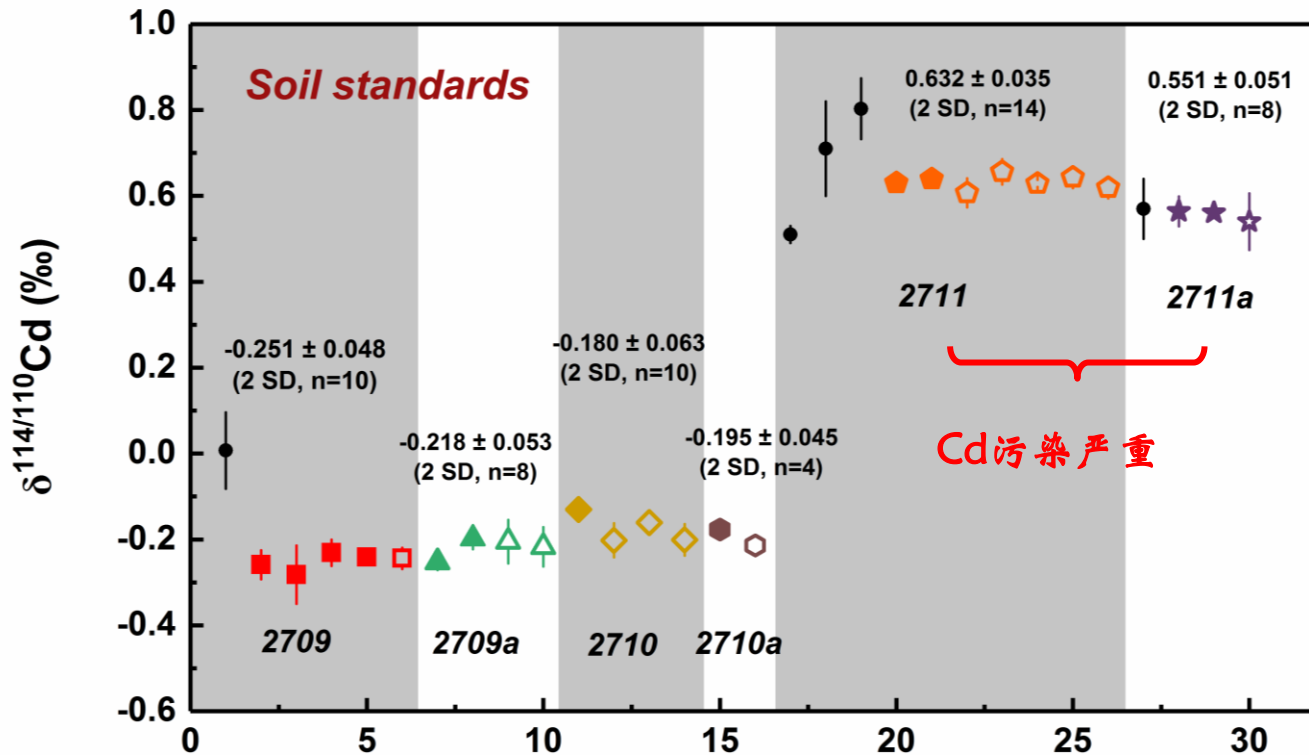


Liu et al., 2020

Bio-Rad树脂:
AG1-X8 (100-200 mesh)

1. Sn拖尾现象减少
2. 缩短了时间
3. 回收率90~95%
4. 双稀释剂 (^{111}Cd - ^{113}Cd)

4.2 同位素分析方法实例：Cd同位素

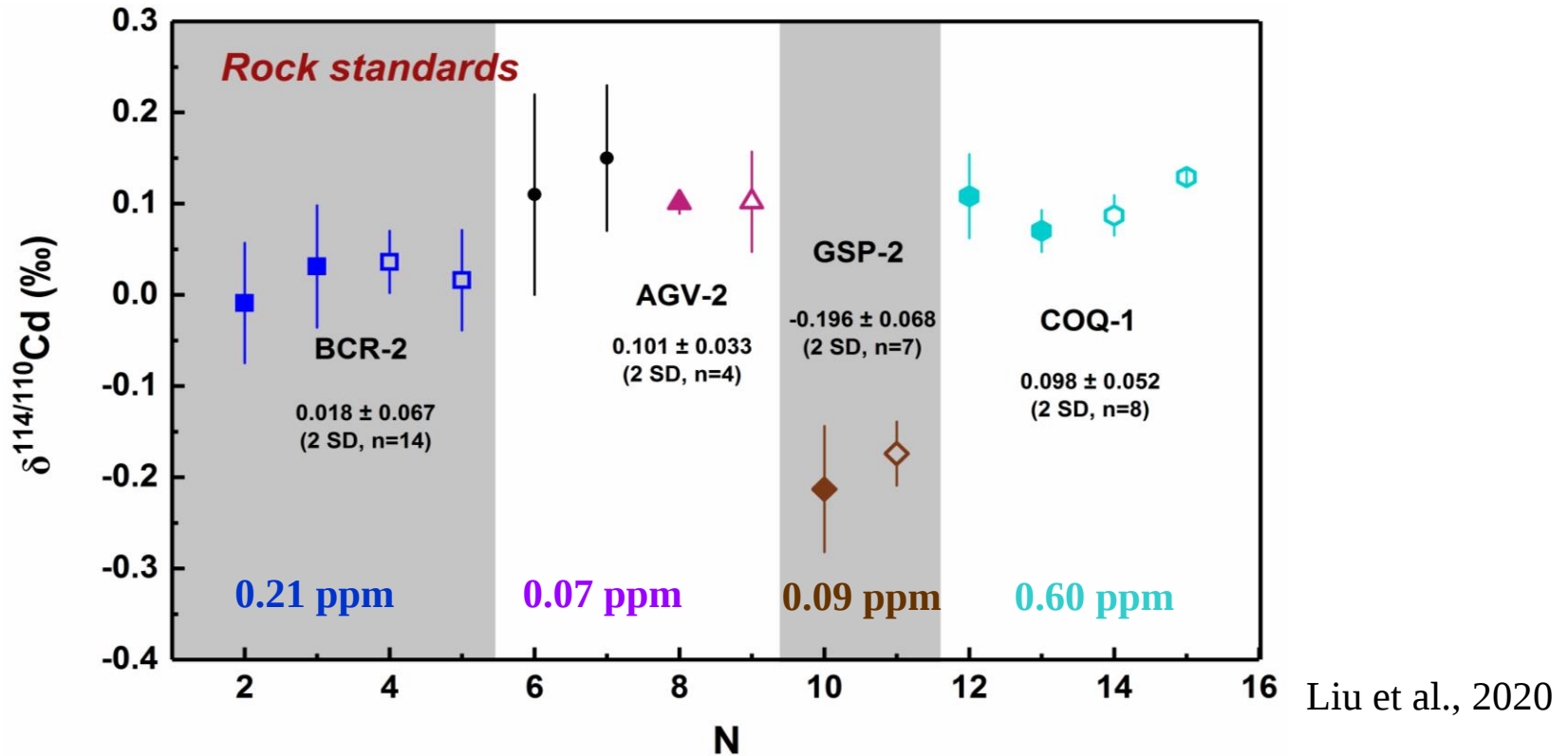


黑色实心圆为文献参考值，其余实心和空心点代表不同溶样方法

（实心：HPA-S 空心：溶样弹）

Reference data from Cloquet et al. (2005); Pallavicini et al. (2014); Li et al. (2018)

4.2 同位素分析方法实例：Cd同位素

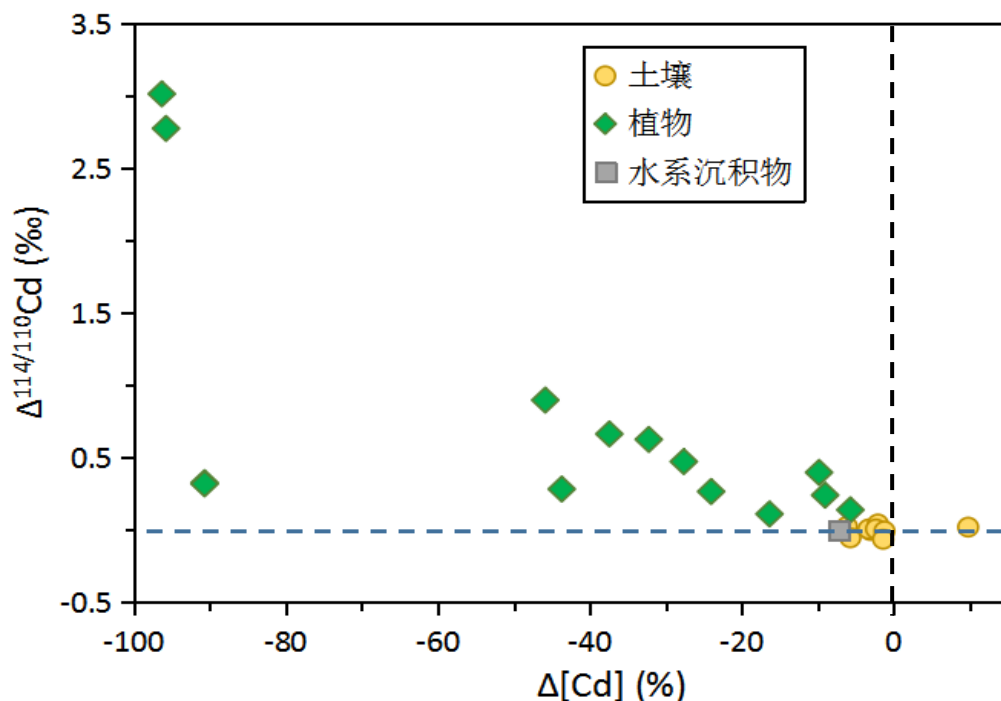


黑色实心圆为文献参考值，实心和空心点代表不同溶样方法

(实心：Teflon beaker 空心：溶样弹)

Reference data from Wiggendauser et al.,(2016); Palk et al.,(2018);

4.2 同位素分析方法实例：Cd同位素



土壤、水系沉积物:

$\Delta[\text{Cd}]$ 绝对值 < 10%

$\Delta^{114/110}\text{Cd} \approx 0.00\text{‰}$

植物:

$\Delta[\text{Cd}]$ 变化范围大

$\Delta^{114/110}\text{Cd}$: 0.06~3.02‰

Lv et al., accepted

镉元素损失:

$$\Delta[\text{Cd}] = \left[\frac{[\text{Cd}]_{\text{剩余}}}{[\text{Cd}]_{\text{初始}}} - 1 \right] \times 100\%$$

镉同位素组成差异: $\Delta^{114/110}\text{Cd} (\text{‰}) = (\delta^{114/110}\text{Cd})_{\text{干法灰化}} - (\delta^{114/110}\text{Cd})_{\text{闷罐}}$

镉的丢失导致了镉同位素组成发生分馏;
挥发过程优先带走轻的镉同位素

5 小 结

- 样品采集和制备、化学分离过程中，不能多（引入污染）、不要少（丢失样品）
- 质谱仪测量时注意质量歧视效应的校正、干扰的评估和准确校正、尽量提高灵敏度和稳定性
- 做好数据质量监控，“空白、标样、重复样”，一个都不能少
- 数据处理时要谨慎，异常数据的剔除要根据仪器状态，不能根据个人喜好来选择数据

高精度的分析技术是开展同位素应用的基础！
谨慎！多思考！“有效”陪伴仪器！

感谢：

西北大学、中国科学技术大学、地大（北京）、地大（武汉）、天津大学、南京大学、成都理工大学、地质与地球物理所、地化所（贵阳）、广州地化所、地科院地质研究所.....



2019年4月



2020年4月