

# AG-MP-1M 在氢溴酸体系中分离镉的方法

谢胜凯, 曾 远, 刘瑞萍, 崔建勇, 谭 靖, 李 黎, 郭冬发\*

核工业北京地质研究院, 北京 100029

**摘要:** Cd 同位素质谱分析中存在的质谱干扰有<sup>110</sup>Pd、<sup>70</sup>Zn<sup>40</sup>Ar、<sup>95</sup>Mo<sup>16</sup>O、<sup>112</sup>Sn、<sup>113</sup>In、<sup>114</sup>Sn 和<sup>98</sup>Mo<sup>16</sup>O 等。因此在分析前应将 Cd 元素与产生干扰的其他元素分离, 以避免测量过程中的质谱干扰。目前分离 Cd 的常用方法通常采用盐酸体系, 分离过程中存在 Sn 与 Cd 分离困难的问题, 操作步骤繁琐且淋洗体积大。针对上述问题, 本工作开发了用阴离子树脂 AG-MP-1M 在氢溴酸体系中分离 Cd 的方法, 采用混合酸消解的方法将样品消解完全后, 用 1 mL 0.25 mol/L 的氢溴酸溶解样品并上柱, 用 3 mL 0.25 mol/L 氢溴酸淋洗后可将绝大部分 Sn、Zn、Mo 等元素分离, 然后用 1 mL 2 mol/L 盐酸和 3 mL 0.5 mol/L 盐酸淋洗 Pb 等其它元素, 最后, 用 3 mL 0.002 mol/L 盐酸解吸 Cd。实验表明 Cd 回收率可达 99.1%, 且能将 Sn、Zn、Mo 等产生干扰的元素完全分开。采用此方法分离 Cd 总的淋洗体积为 10 mL, 和之前文献报道的方法相比大量减少了淋洗体积。该方法提高了 Cd 的分离效果, 节约了实验流程时间, 可用于 Cd 含量测试和 Cd 同位素测试的前处理工作中。

**关键词:** 阴离子树脂; 氢溴酸; 镉; 同位素

**中图分类号:** O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)04-0256-06

**doi:** 10.7538/hhx.2020.YX.2019094

## Separation of Cadmium in Hydrobromic Acid by Anion Resin AG-MP-1M

XIE Sheng-kai, ZENG Yuan, LIU Rui-ping, CUI Jian-yong,  
TAN Jing, LI Li, GUO Dong-fa\*

Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

**Abstract:** The mass spectral interference existed in the process of Cd isotopes analysis by mass spectrometry, including <sup>110</sup>Pd, <sup>70</sup>Zn<sup>40</sup>Ar, <sup>95</sup>Mo<sup>16</sup>O, <sup>112</sup>Sn, <sup>113</sup>In, <sup>114</sup>Sn and <sup>98</sup>Mo<sup>16</sup>O. Therefore, in order to avoid mass spectral interference of Cd isotopes, there should be separated before the isotope analysis. A hydrochloric acid system was used as a commonly method to separate Cd, but the elution of Sn was difficult and the volume of elution was large. Aiming at the above problems, a method for separating Cd in hydrobromic acid system using anionic resin AG-MP-1M was developed. After the sample was completely digested by the mixed acid, the sample was dissolved with 1 mL 0.25 mol/L hydrobromic acid. After loading on the column, washing 3 mL 0.25 mol/L hydrobromic, most ions such as Sn, Zn, Mo could be separated, and other elements such as Pb were washed with 1 mL 2 mol/L

收稿日期: 2019-12-20; 修订日期: 2020-03-02

基金项目: 核能开发项目(测 H1601-1)

作者简介: 谢胜凯(1988—), 男, 湖南桃江人, 工程师, 从事无机质谱分析工作, E-mail: shuiyang88@163.com

\* 通信联系人: 郭冬发(1965—), 男, 江西宁都人, 研究员级高级工程师, 从事核地质分析工作, E-mail: guodongfa@263.net

hydrochloric acid and 3 mL 0.5 mol/L hydrochloric acid, and Cd was rinsed with 3 mL 0.002 mol/L hydrochloric acid. By these processes, the yield of Cd is 99.1%, and the interference elements such as Sn, Zn, and Mo can be completely separated. Comparing with the method reported in the literature, this separation method of Cd significantly reduces the elution volume. The total elution volume is 10 mL, and Sn and Cd can be completely separated. This method improves the separation efficiency of Cd, which can be used in the measurement of Cd isotopes and Cd concentrations.

**Key words:** anion resin; hydrobromic acid; cadmium; isotope

随着高精度多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)技术的发展,同位素测量精度得到了极大的提高<sup>[1]</sup>,特别是非传统稳定同位素(如 Li、Cu、Fe、Zn、Cd、Mo 等同位素)分析技术得到了长足进步,其在宇宙的形成与演化、古环境和现代海洋体系的演化、地幔演化和矿床成因等方面的应用研究越来越多。Cd 是一种过渡金属元素,是典型的亲硫元素,广泛参与热液成矿作用,赋存于各种成因的硫化物矿床中。最初的 Cd 同位素研究是为了测定陨石中 Cd 同位素的组成,研究发现陨石中 Cd 同位素的分馏较大,如月球上的岩石以及月壤样品呈现出 Cd 浓度越低、越富集重 Cd 同位素的特征<sup>[2]</sup>。Zhu 等<sup>[3]</sup>研究了 ZnS 和 CdS 矿床中的 Cd 同位素,结果表明同一矿床中不同矿物相中存在着 Cd 同位素组成差异,说明在成矿过程中发生了 Cd 同位素分馏,从侧面表明 Cd 同位素可以用于研究成矿机制。对川滇黔地区铅锌矿床中 Cd 同位素的研究表明,铅锌矿床矿物的沉淀作用可导致 Cd 同位素分馏,且早期形成的深色闪锌矿相对富集 Cd 的轻同位素,晚期形成的浅色闪锌矿相对富集 Cd 的重同位素。在铅锌矿床中可能具有相同的分馏机制,暗示了 Cd 同位素在铅锌矿床中的巨大应用潜力<sup>[4]</sup>。同时 Cd 作为一种易挥发的重金属元素,在矿石开采、冶炼、煤及其他化石类燃料燃烧的过程中被大量释放进入环境(大气、土壤、水体),而不同来源的 Cd 污染具有不同的 Cd 同位素组成,因此 Cd 同位素在环境污染评价方面具有良好的应用前景<sup>[5]</sup>,开展矿石矿物、土壤等地质样品的 Cd 同位素组成分析具有重要意义。Cd 也是海洋微生物生长所需要的营养元素,在表层海水中,大部分 Cd 被生物吸收利用,随后在生物死亡沉降到海底发生腐烂时释放出来,主要以 CdS 的形式存在于深海次氧化及还原条件下形成的沉积物中,

Cd 同位素组成能够反映海洋生物的信息。综上所述,开展不同样品中 Cd 同位素组成分析具有重要的意义。

Cd 有 8 个同位素,分别为  $^{106}\text{Cd}$ 、 $^{108}\text{Cd}$ 、 $^{110}\text{Cd}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{112}\text{Cd}$ 、 $^{113}\text{Cd}$ 、 $^{114}\text{Cd}$  和  $^{116}\text{Cd}$ ,其同位素丰度分别为 1.25%、0.89%、12.5%、12.7%、24.1%、12.2%、28.7% 和 7.49%。目前,Cd 同位素测量方法有热电离质谱法(TIMS)<sup>[6]</sup>和 MC-ICP-MS 法<sup>[7]</sup>等,但 Cd 的第一电离能为 8.99 eV,为难电离元素,而 Cd 在 ICP 离子源中的离子化效率高,因此目前大部分 Cd 同位素数据采用 MC-ICP-MS 方法分析。TIMS 法和 MC-ICP-MS 法均需要对样品进行分离。在 Cd 同位素质谱分析中存在质谱干扰,干扰因素有  $^{110}\text{Pd}$ 、 $^{70}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 、 $^{112}\text{Sn}$ 、 $^{113}\text{In}$ 、 $^{114}\text{Sn}$  和  $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$  等,因此同位素分析测量前应分离产生干扰的其他元素,以避免测量过程中对 Cd 同位素产生质谱干扰。此外,当使用内标 Ag 或者 Sb 校正测量过程中 Cd 的分馏时,还需要将 Ag 或者 Sb 完全分离开<sup>[8-9]</sup>。目前文献中 Cd 的分离方法主要依据 Wombacher 等<sup>[10]</sup>于 2003 年建立的 Cd 分离方法发展而来。该方法采用阴离子树脂法,其原理是利用 Cd 与  $\text{Cl}^-$  形成络阴离子,通过阴离子树脂与不同络合离子在不同浓度酸中的选择性(亲和力不同)达到分离 Cd 的目的。

Cd 常用的分离方法有单柱法、双柱法和三柱法<sup>[8]</sup>。早期 Wombacher 等<sup>[10-11]</sup>采用双柱法分离 Cd 元素,通过用不同浓度的盐酸将基体元素淋洗干净,然后采用 0.5 mol/L 硝酸-0.1 mol/L 氢溴酸的混合酸淋洗 Zn,最后用 2 mol/L 硝酸来洗脱 Cd 元素,然后通过 TRU 树脂进一步纯化 Cd,并且降低干扰元素 Sn 的含量。后人在此基础上改变了树脂类型或者淋洗体积建立了新方法<sup>[12]</sup>,特别是段桂玲等<sup>[13]</sup>改进的方法对 Cd 的回收率达到  $99.0\% \pm 0.5\%$ ,并且 Sn

的淋洗率可达到 99.8% 以上,能够满足土壤样品中 Cd 同位素分析的要求,但其不足是淋洗体积较大。表 1 列出了文献中几种典型的 Cd 分离方法。

表 1 文献中典型的 Cd 分离方法  
Table 1 Typical separate procedures in reported reference

| 比较项目 | 方法 1:Wombacher 等 <sup>[10-11]</sup>                                                                                                                                                    | 方法 2:张羽旭等 <sup>[12]</sup>                                                                                      | 方法 3:段桂玲等 <sup>[13]</sup>                                                                                  |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 分离方法 | 双柱法                                                                                                                                                                                    | 单柱法                                                                                                            | 单柱法                                                                                                        |
| 树脂类型 | AG1-X8 和 TRU 树脂                                                                                                                                                                        | AG-MP-1M 树脂                                                                                                    | AG-MP-1M 树脂                                                                                                |
| 淋洗方法 | 12 mL 3 mol/L 盐酸<br>30 mL 0.5 mol/L 盐酸<br>10 mL 1 mol/L 盐酸<br>10 mL 2 mol/L 盐酸<br>12 mL 8 mol/L 盐酸<br>12.5 mL 0.5 mol/L 硝酸-0.1 mol/L 氢溴酸<br>12 mL 2 mol/L 硝酸<br>TRU 树脂 2 mL 8 mol/L 盐酸 | 10 mL 2 mol/L 盐酸<br>30 mL 0.3 mol/L 盐酸<br>20 mL 0.06 mol/L 盐酸<br>5 mL 0.012 mol/L 盐酸<br>20 mL 0.001 2 mol/L 盐酸 | 30 mL 7 mol/L 盐酸<br>10 mL 8 mol/L 氢氟酸-2 mol/L 盐酸<br>30 mL 0.1 mol/L 氢溴酸-0.5 mol/L 硝酸<br>10 mL 0.5 mol/L 硝酸 |

Strelow<sup>[14]</sup> 于 1978 年考察了 Bi、Cd、Pb 等元素在不同氢溴酸-硝酸混酸体系下在阴离子交换树脂上的分配比  $D$  ( $D$ =保留在树脂上的元素含量/淋洗液中该元素的含量),其中 Bi 和 Cd 在氢溴酸浓度大于 0.1 mol/L 的体系中的分配比大于 10 000,说明 Cd 在氢溴酸体系中能够在阴离子树脂中保留较好。因此本工作在已有的经验基础上,通过查阅相关文献<sup>[15-16]</sup>,查找分析 Sn 和 Cd 在不同树脂和体系中的分配比,提出采用氢溴酸体系在阴离子树脂上分离 Cd 的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与参数

NexION 300D 四极杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS),铂金埃尔默仪器有限公司。ICP-MS 测量工作条件为:射频功率 1 500 W,冷却气流量 17.0 L/min,辅助气流量 0.8 L/min,雾化气流量 0.90 L/min,蠕动泵泵速 20 r/min。数据采集方式为跳峰,每个质量数通道数为 3,驻留时间为 50 ms,样品间隔冲洗时间 30 s。BS124S 电子天平,感量 0.1 mg,德国赛多利斯。Milli-Q Advantage 超纯水制备系统,Millipore 公司。

1.2 标准溶液、主要材料与试剂

IV-ICP-MS-71 系列混合多元素标准溶液,质量浓度 10.0 mg/L,美国 Inorganic Ventures 公司;Cd 单元素标准,质量浓度 1 000 mg/L,国家

有色金属及电子材料分析测试中心;MOS 级硝酸(亚沸蒸馏)、MOS 级氢氟酸(亚沸蒸馏)、MOS 级盐酸、MOS 级氢溴酸,天津市风船化学试剂科技有限公司;去离子水,电阻率 18.2 MΩ·cm;AG-MP-1M 离子交换树脂,美国 Bio-Rad Laboratories 公司,粒径 0.037~0.074 mm;自制离子交换柱,总体积为 3 mL,其中底部直径较小,可装 1 mL 树脂,其结构示于图 1。土壤成分分析标准物质 GBW07401 和 GBW07405,Cd 质量浓度分别为 4.30 μg/g 和 0.450 μg/g;水系沉积物成分分析标准物质 GBW07312,Cd 质量浓度为 4.0 μg/g;均为中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所提供。

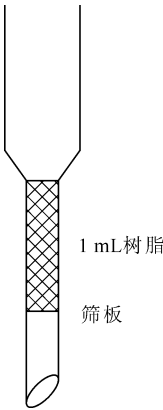


图 1 自制离子交换柱示意图  
Fig. 1 Schematic of self-made ion exchange column

1.3 样品的制备方法

本工作选择已知 Cd 含量的土壤和水系沉积物标准样品开展实验研究。

称取适量样品(根据标准样品中 Cd 含量,称取至少含 Cd 100 ng 的标准样品,准确称量至 0.000 1 g)于清洗干净的聚四氟乙烯溶样罐中,用少量的去离子水湿润样品;加入 2 mL 盐酸、2 mL 硝酸和 2 mL 氢氟酸,摇匀后盖上溶样罐盖并旋紧,在控温电热板上于 150 °C 下加热至样品完全溶解(时间约为 24~48 h);打开溶样罐盖低温蒸干(溶样罐之间要保留间距,以防止相互污染),再沿罐壁滴加 1 mL 硝酸,同时转动溶样罐,摇匀后盖上溶样罐盖并旋紧,在控温电热板上进一步加热 24 h 左右;打开溶样罐盖,样品蒸至近干,将控温电热板升温至 180 °C 赶尽氟;加入 1 mL 0.5 mol/L 硼酸溶液和 1 mL 2 mol/L 盐酸于样品罐中(将样品中的氟赶尽),摇匀后低温加热蒸干,最后用 0.25 mol/L 氢溴酸溶解样品。

1.4 镉的分离方法

本工作选择 0.25 mol/L 氢溴酸进行上柱,具体分离步骤列于表 2。分离之后的解吸溶液收集之后,蒸干,加入硝酸溶液( $\varphi=2\%$ ),定容至 10 mL,采用 ICP-MS 法测量溶液中各元素的含量。阴离子交换分离柱分离完样品后,需要彻底清洗和再生,以便恢复树脂的分离功能和消除分离柱的本底,具体步骤为:用高纯水将分离柱的储液部分和外壁小心清洗,重复 3 次;用 6 mL 0.5 mol/L 硝酸溶液分 3 次清洗树脂;用高纯水分多次淋洗至中性。

表 2 本工作采用的 Cd 分离方法  
Table 2 Separate method of Cd in this work

| 试剂             | 用量     | 备注    |
|----------------|--------|-------|
| AG-MP-1M 树脂    | 1.0 mL |       |
| 0.5 mol/L 硝酸   | 3 mL   |       |
| 去离子水           | 3 mL   |       |
| 0.25 mol/L 氢溴酸 | 3 mL   | 平衡树脂  |
| 0.25 mol/L 氢溴酸 | 1 mL   | 上样    |
| 0.25 mol/L 氢溴酸 | 3 mL   | 淋洗杂质  |
| 2 mol/L 盐酸     | 1 mL   | 转换体系  |
| 0.5 mol/L 盐酸   | 3 mL   | 洗脱 Pb |
| 0.002 mol/L 盐酸 | 3 mL   | 解吸 Cd |
| 去离子水           | 3 mL   | 清洗树脂  |

2 结果与讨论

2.1 Cd 同位素分析对干扰离子的分离要求

影响 Cd 同位素准确测定的因素主要有基体干扰和质谱干扰,基体干扰通过前处理已经将样品中的 Cd 与基体元素分离,所以在测试中只需要考虑质谱干扰。实验室 MC-ICP-MS 测量 Cd 同位素过程中,常采用标准-样品-标准的顺序测量  $^{110}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$  的分馏,因此需考虑  $^{110}\text{Pd}$ 、 $^{70}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{114}\text{Sn}$  和  $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$  等对测量的影响。通常样品中 Pd 含量都很低,对 Cd 的测量不会产生影响。王丹妮<sup>[17]</sup>考察了溶液中不同的 Cd/Sn 质量浓度比对 Cd 同位素测量结果的影响,结果表明,当 Cd/Sn 质量浓度比大于 10 时才能获得准确的 Cd 同位素测量结果,如采用膜去溶干法进样,Cd 质量浓度为 50  $\mu\text{g/L}$  时,则样品中 Sn 的质量浓度应低于 5.0  $\mu\text{g/L}$ 。大多数样品中 Pd 的含量极低,对  $^{110}\text{Cd}$  的质谱干扰较小,但样品中 Sn 的含量较高,所以分离 Cd 过程中需要关注 Sn 的含量,测量样品中必须监测 Sn 的信号强度,并对可能产生的干扰进行扣除。

2.2 氢溴酸上柱化学预处理流程的淋洗效果

采用盐酸体系分离 Cd 的方法主要问题为 Sn 和 Cd 分离效果不佳,可能原因为 Cd 和 Sn 在盐酸体系中分配比  $D$  相差较小,导致 Sn 与 Cd 在树脂中不易分开。因此需要采用分配比相差较大的体系分离 Cd 和 Sn。根据 Strelow<sup>[14]</sup> 的研究,在 0.25 mol/L 氢溴酸中,Cd 的分配比大于 50 000,而 Sn 的分配比小于 1,因此本工作采用 0.25 mol/L 氢溴酸体系上柱进行分离,提高氢溴酸的浓度,可以增大 Cd 的分配比。采用表 2 方法分离 Cd 与 Sn 得到的分离曲线示于图 2。如图 2 所示,Zn、Mo

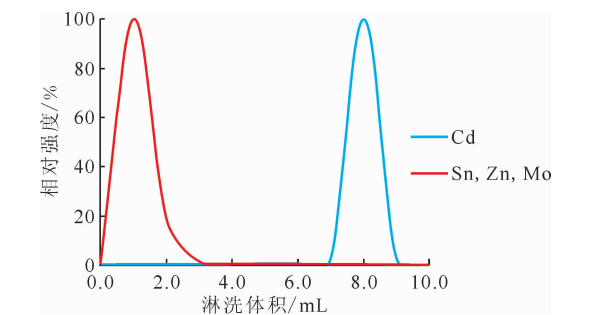


图 2 Cd 和 Sn 等元素的淋洗曲线  
Fig. 2 Separate curves of Cd, Sn and other elements

等元素与 Sn 曲线相同,在柱上不保留。

2.3 样品的实际分离结果

为了验证本实验方法的分离效果,分别取土壤和水系沉积物成分分析标准物质 GBW07401、GBW07405 和 GBW07312 各 3 份进行实验,采用表 2 所述分离流程分离 Cd,然后用 ICP-MS 对 Cd、Sn 等其他元素含量进行测定,并计算 Cd 的回收率和 Sn 的淋洗率。根据 ICP-MS 测量结果计算得出上述 3 个样品 Cd 的回收率平均值为 99.1%,Sn 的淋洗率平均值为 99.0%,溶液中 Cd/Sn 质量浓度比大于 10,能够满足 Cd 同位素分析对样品分离的要求。

2.4 该分离方法与其它方法的对比

该方法与其它文献方法的对比列于表 3。

本工作主要优化的流程为使用氢溴酸代替盐酸进行上柱,并且减少了树脂使用量,淋洗体积大幅度减少。使用盐酸进行分离时,淋洗体积每个步骤需要 10 mL 以上,并且 Sn 与 Cd 的分离效果不佳,可能需要二次过柱再一次进行分离,操作步骤繁琐并且增大了污染和 Cd 损失的风险。本工作采用的氢溴酸体系分离 Sn 与 Cd 效果较好,减少了树脂用量和淋洗体积,也减少了实验所需时间。根据经验,树脂用量越多,流速越慢,采用本方法可以缩短分离流程,节省分离时间。因此本方法能够在保障 Cd 回收率和 Sn 淋洗率的情况下减少流程操作时间,提高工作效率。

表 3 本工作分离流程与文献分离流程的对比  
Table 3 Comparison of separation effect between this study and reported procedures

| 分离方法  | 文献来源                        | Cd 回收率/% | Sn 淋洗率/% | 淋洗溶液总体积/mL |
|-------|-----------------------------|----------|----------|------------|
| 双柱混合酸 | Wombacher 等 <sup>[11]</sup> | 42.6     | 97.4     | 109        |
| 单柱单一酸 | 张羽旭等 <sup>[12]</sup>        | 99.8     | 87.8     | 85         |
| 单柱混合酸 | 段桂玲等 <sup>[13]</sup>        | 99.8     | 99.9     | 80         |
| 本工作   | -                           | 99.1     | 99.0     | 10         |

3 结 论

在 Cd 分离过程中,采用 0.25 mol/L 氢溴酸上柱,对 Sn、Zn、Mo 等元素的分离效果较好。与文献报道的其它分离方法相比,该方法既达到了 Cd 回收率和 Sn 淋洗率的分离要求,还减少了树脂用量和淋洗体积,提高了分离效果,节省了实验所需时间。通过利用该分离方法,能满足一般土壤、岩石和沉积物等样品中 Cd 的分离需求。然而,对于 Cd 含量较高的样品,需要进一步调整流程之后进行探索。相关文献和实践表明,提高氢溴酸浓度和增加树脂用量均能改善 Cd 的分离效果,但对具体的样品需要进一步开展实验确定。

参考文献:

[1] Lu Dawei, Zhang Tuoya, Yang Xuezhi. Recent advances in the analysis of non-traditional stable isotopes by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Anal Atom Spectrom, 2017, 32: 1848-1861.  
[2] 刘意章,肖唐付,朱建明. 镉同位素及其环境示踪[J]. 地球与环境, 2015, 3(6): 687-696.

[3] Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, et al. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China[J]. Science China Earth Sciences, 2013, 56(12): 2056-2065.  
[4] 朱传威. 川滇黔地区铅锌矿床中分散元素 Cd、Ge 同位素地球化学及其应用[D]. 北京:中国科学院研究生院, 2014.  
[5] 魏荣菲,郭庆军,杨俊兴,等. 镉同位素技术在环境科学研究中的应用进展[J]. 生态学杂志, 2014, 33(2): 525-536.  
[6] Schmitt A-D, Galer S J G, Abouchami W. High-precision cadmium stable isotope measurements by double spike thermal ionisation mass spectrometry[J]. J Anal Atom Spectrom, 2009, 24: 1079-1088.  
[7] 王丹妮,靳兰兰,陈斌. 镉同位素体系及其在地球科学和环境科学中的应用[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 181-191.  
[8] 朱传威,温汉捷,张羽旭,等. Cd 稳定同位素测试技术进展及其应用[J]. 地学前缘, 2015, 22(5): 115-123.  
[9] 杜晨. 镉同位素分析及其古海洋环境指示意义[D]. 武汉:中国地质大学, 2015.  
[10] Wombacher F, Rehkamper M, Mezger K, et al.

- Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple collector ICPMS[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67(23): 4639-4654.
- [11] Wombacher F, Rehkamper M, Mezger K. Cadmium stable isotope cosmochemistry[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, 72: 646-667.
- [12] 张羽旭,温汉捷,樊海峰,等. Cd 同位素地质样品的预处理方法研究[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(6): 633-637.
- [13] 段桂玲,段瑞春,谭娟娟,等. 土壤样品镉同位素分析中 Cd 与 Sn 有效分离方法的改进[J]. *岩矿测试*, 2016, 5(1): 10-16.
- [14] Strelow F W E. Distribution coefficients and anion exchange behavior of some elements in hydrobromic-nitric acid mixtures[J]. *Anal Chem*, 1978, 50(9): 1359-1361.
- [15] Gao Bo, Liu Ying, Sun Ke. Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments[J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 612: 114-120.
- [16] Wei Rongfei, Guo Qingjun, Wen Hanyie. An analytical method for precise determination of the cadmium isotopic composition in plant samples using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal Methods*, 2015, 7: 2479-2487.
- [17] 王丹妮. 高精度镉同位素 MC-ICP-MS 分析及水系沉积物标准参考物质镉同位素组成[D]. 武汉: 中国地质大学, 2013.