

天然样品中锂的分离及其同位素比值的测定

汪齐连^{*1,2} 赵志琦¹ 刘丛强¹ 凌宏文¹¹(中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)²(中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 以锂元素标准样品和 K、Na、Ca、Mg 元素标准样品的混合溶液为主要研究对象, 采用阳离子交换树脂 AG-50W X8 (0.032~0.098 mm 粒径) 来分离富集 Li, 探索不同淋洗介质 (包括盐酸、硝酸以及与甲醇、乙醇的混合) 对 Li 分离纯化的最佳效果。在对比研究的基础上, 建立了一种有效分离提纯天然样品中 Li 的方法。用本方法分离了水体、土壤、岩石等天然样品中的 Li, 并用 MC-ICP-MS 准确测定了 Li 同位素组成。研究结果表明, 该方法的精度在 0.1‰~1.0‰, 与目前文献报道的分析方法具有相似的精度。经过流程前后单元素标准 Li 同位素比值 ($\delta^7\text{Li}$) 的比较, 发现化学处理过程所产生的同位素分馏约为 0.3‰, 化学处理的流程空白可以忽略不计。该方法测定海水 $\delta^7\text{Li}$ 值为 $(31.6 \pm 1.0)\text{‰}$, 与前人的分析结果吻合。因此, 本方法可用于测定天然样品中的 Li 同位素组成。

关键词 Li 同位素分析, 分离, 多接受器电感耦合等离子质谱法, 天然样品

1 引言

Li 两个稳定同位素 ^7Li 、 ^6Li 的自然丰度分别为 92.48% 和 7.52%, 二者之间较大的相对质量差导致了自然界中 Li 同位素分馏强烈, 在表生地球环境中就达到了 35‰^[1]。因此, Li 同位素作为地球化学研究中良好的示踪剂, 已广泛应用于解决地球化学过程中的许多问题, 并在壳幔演化、陆壳风化、卤水和污染水体示踪等研究领域取得了丰硕的成果^[1~4]。

随着 Li 同位素地球化学研究的发展, 对 Li 同位素组成测定的精度以及准确度要求越来越高。早期学者们曾经用原子吸收光谱 (AAS)^[5]、中子活化 (NA)^[6]、电感耦合等离子质谱 (ICP-MS)^[7]、离子探针 (Ion-probe)^[8] 等方法来测定 Li 同位素组成, 但精度都比较差。现阶段一般用热电离质谱法 (TIMS)^[9,10] 或多接受器电感耦合等离子质谱法 (MC-ICP-MS)^[11,12], 分析精度得到显著提高。与 MC-ICP-MS 法相比, TIMS 法存在以下不足: 电离过程的分馏效应常导致分析结果失真; 对样品的纯度要求苛刻; 分析时间较长, 工作效率较低。因此, 最近几年来报道的数据多采用 MC-ICP-MS 法测定。

无论是 TIMS 法还是 MC-ICP-MS 法测定, 都要求将天然样品中的 Li 与其他元素分离提纯之后才能上仪器测试。如果分离不彻底, 存在的杂质元素将对分析结果产生严重的影响。由于 Li 和 Na 同属于碱金属元素, 化学性质非常相似, 在磺化聚苯乙烯阳离子交换树脂和酸介质之间具有相似的分配系数, 而且地壳中 Na 的丰度远大于 Li。因此完全分离天然样品中的 Li 和 Na 一直是分析化学家和地球化学家共同关注的课题。分离天然样品的 Li 的最常用方法是离子交换法, 通常采用 HCl 或 HNO₃ 和甲醇或乙醇的混合溶液作为淋洗介质, 但不同学者报道的方法差异较大, 分离效果也各不同。

本研究系统考察了不同淋洗介质对 Li 与 Na 等杂质元素的分离效果, 建立了相对简单、高效的 Li 同位素分离方法。用单一的离子交换柱分离样品, 用 MC-ICP-MS 进行测定, 成功地分离并测定了海水、岩石、土壤、河水等样品中 Li 同位素组成。分析结果的准确度和精度都达到了现阶段所报道数据的最高水平, 与目前适应于特殊样品的分析方法相比, 本方法更具有普遍性。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

2005-11-16 收稿; 2005-12-24 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 40273010) 和中国科学院重要方向 (No. KZCX3-SW-140) 资助项目

HCl、HNO₃和HF均为优级纯酸经过二次蒸馏所得;乙醇和甲醇均为色谱纯试剂,所有实验用水均为 Milli-Q 超纯水(18.2 MΩ·cm)。用国家标准物质中心提供的单元素标准 Li(GBW3131)、Na(GBW080127)、K(GBW080125)、Ca(GBW080128)和 Mg(GBW080126)的溶液配制工作溶液。分离实验所用的离子交换柱为石英柱,长300 mm,内径8 mm;树脂为AG 50W-X8 阳离子交换树脂(0.032~0.098 mm 粒径),用6 mol/L HCl 和超纯水再生。所有化学处理过程均在环境地球化学国家重点实验室的超净实验室(100级)进行。

原子吸收光谱仪(美国PE公司);Nu Plasma 型多接收等离子体质谱仪(英国Nu Instruments 公司),配置12个法拉第杯(其中6个位于高质量端,5个位于低质量端,另外一个为中心杯)和3个离子计数器(Ion Counting);Nu Plasma 为双聚焦(磁场与静电场相结合)型质谱仪,采用静电场进行能量聚焦,进样系统采用气旋式雾化器,运用半导体技术进行雾室制冷(可控制在5.7℃左右)。对于低含量样品,还可使用膜去溶(DSN)进样,在提高灵敏度的同时有效降低氧化物、氮化物以及氢氧化物的干扰。因此,Nu Plasma 可在低分辨率($R \approx 400$)条件下直接测定 Mg、Ca、Fe、Se 等元素的同位素比值。

2.2 淋洗条件的选择及化学分离

分离天然样品中 Li 与其它杂质元素的常用方法是离子交换法,但不同研究者所采用的淋洗介质存在很大差异,分离效果也不尽相同。目前多采用 HCl 或 HNO₃ 和甲醇或乙醇的混合溶液作为淋洗介质,如 1.0 mol/L HNO₃ 80% 甲醇(溶液中 HNO₃ 的总浓度为 1.0 mol/L,甲醇的总浓度为 80%,下同)^[13], 0.2 mol/L HCl^[14], 1.2 mol/L HCl 80% 甲醇^[15], 0.5 mol/L HNO₃^[16], 0.5 mol/L HCl 30% 乙醇^[17]等。实验考察了不同淋洗介质条件下 Li 与其它杂质元素的分离效果,包括 0.25 mol/L HNO₃、0.5 mol/L HNO₃、0.25 mol/L HNO₃ 80% 甲醇、0.5 mol/L HNO₃ 80% 甲醇、0.1 mol/L HCl、0.15 mol/L HCl、0.25 mol/L HCl、0.5 mol/L HCl、0.25 mol/L HCl 30% 乙醇、0.5 mol/L HCl 30% 乙醇、1.0 mol/L HCl 30% 乙醇和 0.5 mol/L HCl 80% 甲醇等 12 种不同淋洗介质。将单元素标准 Li、Na、K、Ca 和 Mg 的混合溶液引入用淋洗介质平衡后的阳离子交换柱中,再用相对应的淋洗液洗脱。结果显示, Li 与 K、Ca、Mg 可以完全分离,与 Na 最难分离。

总的来说,Na 与 Li 分离效果较好的淋洗介质有 0.25 mol/L HNO₃、0.5 mol/L HNO₃ 80% 甲醇、0.1 mol/L HCl、0.15 mol/L HCl、0.25 mol/L HCl、0.25 mol/L HCl 30% 乙醇、0.5 mol/L HCl 30% 乙醇和 1.0 mol/L HCl 30% 乙醇(如图1)。同时对这几种淋洗介质做回收率计算,结果见表1。由表1可见,0.15 mol/L HCl 的回收率最高,淋洗效果最好。从图2中 Li 的淋洗曲线可以看出,大部分 Li 都在 120~180 mL 的淋洗液中被洗脱出来。为避免在分离过程中产生同位素分馏,收集了 120~190 mL 之间的淋洗液。

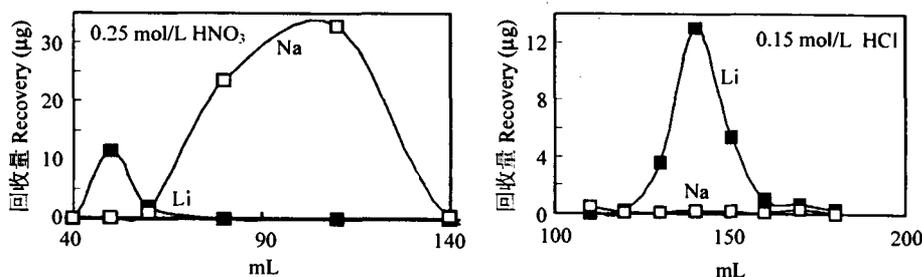


图1 不同淋洗介质下 Li 与 Na 的分离效果

Fig. 1 Separation of Li and Na in different eluents

2.3 固体样品的分解及天然水体样品的预处理

岩石和土壤样品,用3:1的HF、HNO₃混合溶液进行消解。然后加入浓HNO₃驱除残余的HF,离心分离,取上层清液,蒸干,用0.15 mol/L HCl溶解。将海水和河水样品蒸干,加浓HNO₃去除有机质,蒸干,再用0.15 mol/L HCl溶解。将0.15 mol/L HCl作为介质的样品注入到装有AG 50W-X8 阳离子交换树脂的交换柱之前,用20 mL 0.15 mol/L HCl分两次平衡柱子,然后用190 mL 0.15 mol/L HCl洗脱,收集后面的80 mL,就可以将样品中的Li完全回收。

表1 不同淋洗介质的回收率

Table1 Recovery of different eluents

淋洗介质 Eluent	回收率 Recovery (%)	淋洗介质 Eluent	回收率 Recovery (%)
0.25 mol/L HNO ₃	90.0	0.5 mol/L HNO ₃ 80% CH ₃ OH	86.5
0.25 mol/L HCl	86.3	0.25 mol/L HCl 30% C ₂ H ₅ OH	89.3
0.1 mol/L HCl	90.7	0.5 mol/L HCl 30% C ₂ H ₅ OH	87.0
0.15 mol/L HCl	96.3	1.0 mol/L HCl 30% C ₂ H ₅ OH	87.4

2.4 仪器测定

将分离后的样品以2% HNO₃介质引入仪器,仪器工作参数:RF功率1300 W,冷却气13 L/min,辅助气0.7 L/min,加速电压4 kV,分析室压力 $<1 \times 10^{-8}$ mbar。由于Li只有两个同位素,质谱测定过程中无法进行质量分馏的内部校正,因此测试过程严格按照以下流程:空白→标样→空白→样品→空白→标样。测样时每组(block)收集20个数据,每个数据积分时间10 s,共采集3~5组数据,统计获得该样品的⁷Li/⁶Li比值,耗时约10 min。相邻两次测试之间用2% HNO₃清洗,直到⁷Li的信号 $<10^{-3}$ V。

测试结果表示为: $\delta^7\text{Li} = [(R_{\text{SP}}/R_{\text{ST}}) - 1] \times 1000\%$,其中 R_{SP} 为样品⁷Li/⁶Li比值的测定值, R_{ST} 为与样品相邻的两次标样⁷Li/⁶Li比值测定值的平均。所用同位素标准为NIST提供的国际公认的Li₂CO₃标样L-SVEC,其⁷Li/⁶Li比值的推荐值为 12.02 ± 0.03 ^[18]。

3 结果与讨论

3.1 基体效应

测定Li同位素比值的过程中存在K、Na、Ca、Mg等^[13]明显的干扰元素。结果表明,在收集的80 mL洗脱液中K、Ca和Mg的浓度低于仪器检出限。因此,唯一干扰元素是Na。为了进一步确定Na对Li同位素测定过程产生的干扰程度,在已知同位素比值的单元标准Li溶液中加入不同浓度的单元标准Na,再测定Li同位素比值(见图3)。由图3中可以看出,在Na/Li比值低于5:1时,Na对Li同位素测定比值的影响在0.5‰以内。但是当Na/Li比值超过5:1时,会使测定Li同位素比值产生明显的正向偏移。而按本实验方法处理之后的Na/Li约为0.06(见图1),远远低于5:1。因此,本实验方法中Na的干扰是可以忽略的。

3.2 化学分离过程的回收率及同位素分馏

Li的分离纯化过程会发生明显的同位素分馏。

洗脱过程中,⁷Li优先被淋洗出来,⁶Li倾向于保留在树脂中。因此,Li没有完全回收时就会产生比实际值更大的⁷Li/⁶Li值。为了检验这个流程中是否产生同位素分馏,采用已知Li同位素比值的单元标准Li(GBW3131)经过上述流程处理,再与未经过化学处理的相同溶液的Li同位素比值进行比较(见表2)。处理前 $\delta^7\text{Li}$ 值为 $(64.5 \pm 0.6)\%$,处理后5个平行样的 $\delta^7\text{Li}$ 为 $(64.8 \pm 0.8)\%$,在误差范围内二者是一致的,说明该处理过程中基本上不产生同位素分馏,处理过程产生的空白可以忽略不计。

3.3 仪器测定的准确度及精确度

海水中Li含量和 $\delta^7\text{Li}$ 值(约为31.5‰)被认为是恒定的。海水可以作为检验Li同位素分析方法准确度的一个天然标准物质。两个海水样品的分析结果列在表3中。第一个样品分析了4次, $\delta^7\text{Li}$ 值平均为 $(31.3 \pm 0.6)\%$;第二个海水样品分析了3次, $\delta^7\text{Li}$ 值平均为 $(32.3 \pm 0.1)\%$ 。综合考虑,海水样

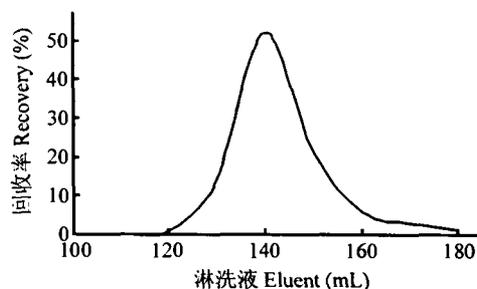


图2 Li标准物质的淋洗曲线

Fig.2 Elution curve of Li in in-house standard solution

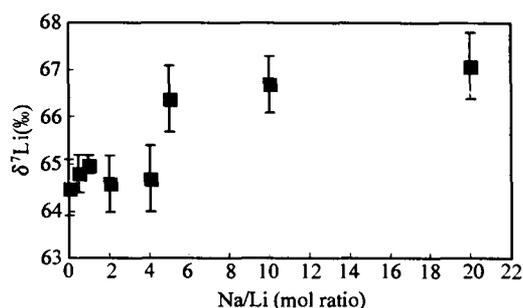


图3 Na对Li同位素测定的影响

Fig.3 Influence of sodium to lithium isotope analysis

品的 $\delta^7\text{Li}$ 值平均为 $(31.6 \pm 1.0)\text{‰}$ 。表3列出了不同研究者测定海水的 $\delta^7\text{Li}$ 值。本实验测定结果与前人测定结果的平均值 $(+31.2\text{‰})$ 接近,本实验所采用的分析方法能够准确测定天然样品的 Li 同位素组成。

表2 Li 标准物质 $\delta^7\text{Li}$ 值的比较

Table 2 Comparison of $\delta^7\text{Li}$ value of in-house standard

$\delta^7\text{Li}(\text{‰})$	
未经处理 Before chemical separation	化学处理后 By chemical spectration
64.3	64.7
64.8	64.8
64.7	65.3
64.1	65.1
64.8	64.2
平均 Mean $64.5 \pm 0.6(2\sigma)$	平均 Mean $64.8 \pm 0.8(2\sigma)$

表3 海水的 $\delta^7\text{Li}$ 值比较

Table 3 Comparison of $\delta^7\text{Li}$ value in seawater

$\delta^7\text{Li}(\text{‰})$	日期 Year	文献 References
31.6 ± 1.0	2005	本工作 This work
29.6 ± 0.5	2003	[1]
32.4 ± 1.0	1996	[10]
29.3 ± 0.9	2002	[12]
31.8 ± 1.9	1999	[13]
32.5 ± 1.6	2000	[14]
30.0 ± 0.7	1998	[17]
32.2 ± 1.0	1999	[18]

为了进一步检验测定精度,对样品进行多次分析,表4给出了分析结果。总共5个样品,每个至少分析了4次,精度在 $0.6\text{‰} \sim 1.0\text{‰}$ 之间,平均为 0.9‰ 。而 Tomoscak(1999a)的分析精度平均为 1.1‰ , Nishio(2002)的分析精度为 0.82‰ 。

表4 天然样品 Li 同位素重复分析结果

Table 4 Reproducibility of Li isotopic composition of natural samples

样品 Sample	测定时间 Date	$\delta^7\text{Li}(\text{‰})$	样品 Sample	测定时间 Date	$\delta^7\text{Li}(\text{‰})$
土壤 Soil BGS0-7	9/30/2005	-4.5	海水 Seawater	8/24/2005	30.9
	9/30/2005	-3.7		8/24/2005	31.2
	9/30/2005	-4.3		8/24/2005	31.1
	9/30/2005	-4.5		8/24/2005	32.2
	平均(mean) = $(-4.3 \pm 0.6)\text{‰}(2\sigma)$			8/24/2005	32.2
10/39/2005	5.6	8/24/2005		32.1	
10/9/2005	5.8	10/20/2005		31.8	
10/9/2005	6.7	平均(mean) = $+31.6 \pm 1.0\text{‰}(2\sigma)$			
10/9/2005	6.6	9/27/2005		17.5	
平均(mean) = $(+6.2 \pm 1.0)\text{‰}(2\sigma)$		9/27/2005		17.8	
7/13/2005	3.2	9/27/2005	16.7		
岩石 Rock	8/18/2005	2.6	10/20/2005	16.5	
8/18/2005	3.5	河水 River water NMH	平均(mean) = $(+17.1 \pm 1.0)\text{‰}(2\sigma)$		
8/18/2005	3.8				
平均(mean) = $(+3.3 \pm 0.9)\text{‰}(2\sigma)$					

3.4 天然样品的测定结果

表5列出了6个天然样品的 Li 同位素测定结果。6个样品重复分析的精度在 $0.1\text{‰} \sim 1.0\text{‰}$ 之间,平均为 0.8‰ ,与仪器的分析精度相近,说明本分析方法可用于天然样品 Li 同位素比值的准确测定。文

表5 平行样 Li 同位素分析结果

Table 5 Summary of Li isotope analyses of replicate sample preparations

样品 Sample	$\delta^7\text{Li}(\text{‰})$	Li 测得量 Found ($\mu\text{g/g}$)	n	$\pm 2\sigma$	样品 Sample	$\delta^7\text{Li}(\text{‰})$	Li 测得量 Found ($\mu\text{g/g}$)	n	$\pm 2\sigma$
GSR-1	3.3	132	4	0.9	GSD-2	1.3	102	3	0.8
	3.3		2			1.5		4	
	2.9		1			1.7		3	
NMH	16.9	0.064	2	1.0	BGS0-5	0.32	-	2	0.1
	17.1		4			0.39		2	
	17.0		3			0.35		1	
GYLL-9	1.1	-	2	1.0					
	1.2		2						
	1.2		2						

献报道中精度最好的是 Magna 等^[19]的 0.5‰ 。但是,他们的精度所采用的算法与其他学者不同,如果按该文所用的算法,本实验所采用分析方法的精度将会达到 0.3‰ ,而且6个样品中 Li 含量在 $0.064 \sim 132 \mu\text{g/g}$ 之间,说明该分析方法也同样适用于低含量地质样品的分析测定。

References

- 1 Pistiner J S, Henderson G M. *Earth Planet Sci. Lett.*, **2003**, 214: 327 ~ 339
- 2 Tomascak P B, Ryan J G, Defant M J. *Geology*, **2000**, 28: 505 ~ 510
- 3 Hogan J F, Blum J D. *Applied Geochem.*, **2003**, 18: 615 ~ 627
- 4 Chan L H, Starinsky A, Katz A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2002d**, 66: 615 ~ 623
- 5 Meier A L. *Anal. Chem.*, **1982**, 54: 2158 ~ 2161
- 6 Kaplan L, Wilzbach K E. *Anal. Chem.*, **1954**, 26: 1797 ~ 1798
- 7 Gr goire D C, Acheson B M, Taylor R P. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **1996**, 11: 765 ~ 772
- 8 Chaussidon M. *Earth Planet Sci. Lett.*, **1998**, 164: 577 ~ 589
- 9 Xiao Y K, Beary E S. *Int J. Mass Spect. Ion Proc.*, **1989**, 94: 101 ~ 114
- 10 You C F, Chan L H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1996**, 60: 909 ~ 915
- 11 Tomascak P B, Tera R T, Walker R J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999b**, 63: 907 ~ 910
- 12 Nishio Y, Nakai S. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 456: 271 ~ 281
- 13 Tomascak P B, Carlson R W, Shirey S B. *Chem. Geol.*, **1999a**, 158: 145 ~ 154
- 14 James R H, Palmer M R. *Chem. Geol.*, **2000a**, 166: 319 ~ 326
- 15 Xiao Yingkai (肖应凯), Qi Haiping (祁海平), Wang Yunhui (王蕴慧), Jin Lin (金琳). *Geochimica(地球化学)*, **1994**, 4: 329 ~ 338
- 16 Abe M. *Anal. Chem.*, **1980**, 52: 524 ~ 527
- 17 Moriguti T, Nakamura E. *Chem. Geol.*, **1998a**, 145: 91 ~ 104
- 18 Flesch G D, Anderson A R, Svec H J. *Int J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **1973**, 12: 265 ~ 272
- 19 Magna T, Wiechert U H, Halliday A N. *Int J. Mass Spectrom.*, **2004**, 239: 67 ~ 76

Separation and Isotopic Determination of Lithium in Natural Samples

Wang Qilian^{*1,2}, Zhao Zhiqi¹, Liu Congqiang¹, Ling Hongwen¹

¹(State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

²(Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract The solution of standard reference materials, lithium, potassium, calcium, sodium and magnesium, was used to evaluate analytical methods applied. Lithium was enriched in different eluents (hydrochloric acid, nitric acid and mixture with ethanol or methanol) by cation exchange resin AG 50W-X8(0.032 - 0.098 mm), and the optimum experimental conditions were studied. Through comparative method of different eluents, an effective separation lithium from large amounts of other metal ions can be performed quantitatively on single a column (30 cm × 0.8 cm i. d.). The separate method was employed to the determination of lithium in some natural samples (water, rock and soil) by the multiple collector inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The precision of all samples was 0.1‰ - 1.0‰. Based on the comparison of measuring two series of our in-house standard, we found that the isotopic fractionation of the chemical procedure is less than 0.3‰, which is in the same magnitude of the outer precision (2σ). Hence, the contribution of blank lithium to the isotopic composition of lithium in samples could be neglected. The δ⁷Li value of seawater ((31.6 ± 1.0)‰) revealed that both accuracy and precision of this procedure is consistent with that reported by others. According to the experiments, it is concluded that this proposed procedure is a suitable method for determining the lithium isotopic composition of natural samples.

Keywords Lithium isotope measurement, separation, inductively coupled plasma-mass spectrometry, natural samples

(Received 16 November 2005; accepted 24 December 2005)