第9卷 第4期 盐湖研究 Vol. 9 No. 3
2001年 9月 JOURNAL OF SALT LAKE RESEARCH Dec. 2001

锂同位素质谱法测定及其样品制备研究进展

孙爱德，肖应凯

（中国科学院青海盐湖研究所，青海 西宁 810008）

摘要：近几十年来，锂同位素比值的测量得到了快速的发展。影响锂同位素比值测定因素很多，特别是在测定过程中分馏现象和记忆效应等都会引起锂同位素测定比值很大的误差。简要总结了锂同位素组成的质谱测定以及从天然样品（主要是固体样品）中提取纯化锂的方法。着重介绍了锂同位素测定中样品带使用的进展，从单带涂样发展到三带涂样，大大降低了测定中的锂同位素分馏。本文还对各种涂样形式的使用进行了比较。

关键词：锂；同位素测定；样品制备

中图分类号：O614.111 **文献标识码**：A **文章编号**：1008-858X(2001)04-0064-00

引言

在自然界中，锂是一种微量元素。锂有两种稳定同位素：^{7}Li和^{6}Li，它们的相对平均丰度为^{6}Li 7.42%，^{7}Li 92.58%[1]。目前国际上通用的锂同位素标准参考物质有两种：一是NISTL-SVEC（美国国家标准与技术研究所提供）碳酸锂标准样品，其绝对丰度值为$^{6}Li/^{7}Li=0.0832\pm0.0002$；另一为CBNM-IRM-016（欧共体核测定中心局提供）碳酸锂标准样品，其绝对丰度值为$^{6}Li/^{7}Li=0.08137\pm0.00034$。锂同位素具有以下几个独特的物理化学性质：

（1）锂的两种稳定同位素在水溶液中有很大的溶解度；

（2）锂的两种稳定同位素（^{6}Li和^{7}Li）在相对质量上有很大的差异；

（3）天然样品中的锂同位素比值$^{7}Li/^{6}Li$有很大的差异，超过了3%[2]。

锂作为一种核材料广泛的应用于核工业，同时它又是研究宇宙起源的重要手段[3]。现在锂同位素在古海洋、古环境、环境地球化学等领域和天体物理学的多个领域得到了广泛的应用。锂同位素比值的测定和锂样品的处理方法引起了许多专家和学者的兴趣。

1 锂同位素比值的测定

1.1 锂同位素测量使用的仪器

天然锂同位素组成变化的测量，采用了很多方法。比较成熟的方法有热电离质谱法（TIMS）、多接收等离子诱导偶合质谱法（MC-ICP-MS）、原子吸收光谱法（AAS）以及火焰发射光谱法（FES）等，但目前热电离质谱法采用最为广泛，它能获得最为精确的锂同位素比值的测定。自然界中锂样品锂同位素测定大多数以Li^{+}离子为检测对象，测定M/Z 7和6的峰强度比，使用的方法不相同，如表1所示。

对锂同位素比值的测定所使用的仪器很多，如热电离质谱仪[1,2,6,7,8,9]、多接收等离子体诱导耦合质谱仪[4,5]和四极等离子体诱导耦合质谱仪[4,10]等。现在使用TIMS和MC-ICP-MS这两种方法测定锂同位素比值的比较多。使用

收稿日期：2001-08-27

作者简介：孙爱德（1977-），男，博士研究生，从事同位素研究工作.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表1　不同年代测定锂同位素比值使用的方法

Table 1　Methods applied to determine isotopic ratio of lithium at different times

作　者	年　代	使　用　方　法	文　献
Kaplan	1954	Neutron activation	12
Hutchison	1954	X-ray density	13
Brody	1954,1957	Spectroscopy	14
Eli Grandsztajn	1968	Sputtering ion source MS	17
Xia F. Sun	1987	ICP-MS	5
A. Lamberty	1986	PTIMS	15
Tomascak et al.	1999	MC-ICP-MS	16

热电离质谱法(TIMS)相对于MC-ICP-MS来说,测定精度高,但是需要高含量、纯度高的锂样品,电离带的温度较高(>1000°C),测定的时间长;使用MC-ICP-MS能够对样品进行快速测定,使用样品量少,对样品的纯度的要求不象TIMS那么高[4],而且锂和其它元素离子的记忆效应也减小了[1],但是高含量Na离子的存在,很容易引起同位素分馏现象,相对TIMS来说,测定精度低[10]。

1.2　锂同位素质谱法测定进展

使用MC-ICP-MS(多接收等离子诱导偶合质谱法)和AAS(原子吸收质谱法)等其他的方法测定锂同位素比值,相对TIMS(热电离质谱法)来说,测定精确度较低,主要总结热电离质谱法方面的进展。

1.2.1　锂同位素测定样品带使用的发展

自从用热电离质谱法测定元素的原子量以及其同位素丰度以来,迄今对Cl、Br、B、Pb、Sr、In等元素的测定使用的都是单带涂样。而对于锂元素的测量,在早期使用的是单带涂样[18,19],测量如Li、K等轻元素时,会产生一种漂移的趋势[18]。

理论上,根据Rayleigh蒸馏公式

$$([m_2]/[m_1])_t=([m_2]/[m_1])_0*([m_2]_0/[m_2]_t)^{a-1}/a,\text{条件}:m_2>m_1$$

$([m_2]/[m_1])_t$:时间为t时的同位素比值;

$([m_2]/[m_1])_0$:蒸馏开始时原样的同位素比值;

$[m_2]_0$、$[m_2]_t$:分别为同位素m_2在开始时和时间t时的浓度值;

a:分馏系数,等于$\sqrt{(m_2/m_1)}$。

比值R($^7Li/^6Li$)即$([m_2]/[m_1])_t$随着时间的推移逐渐变大,很难得到真正的锂同位素比值。使用双带和三带来涂样相继出现,使锂同位素测定比值的精度和准确度都有了很大的提高,但是在一定程度上,分馏现象仍然存在[20]。

A. Eberhardt et al. (1964)对使用单带测量Li、K、Rb三种元素引起的分馏情况作了详细的比较。采用单带涂样测定Li同位素比值,由于分馏效应十分明显,从开始测定,直到所涂锂样品完全消耗尽,样品带的温度一直上升,比值也一直在增大[18]。为了给出较为真实的锂同位素比值,对$^7Li^+$的离子强度做时间的曲线图,采用积分的方法,求算出锂同位素的平均比值

$$R_{^7Li/^6Li}(\text{aver})=\int(R_{^7Li/^6Li})dt\int I\,dt$$

t:时间;I:$^7Li^+$的离子强度[21]。

Palmer(1956)指出使用三带源可以减少同位素的分馏[22]。采用三带源[15,23,34]或双带源[1,2,6,40],大大降低了锂同位素测定过程中的分馏效应,现在使用多带涂样的较多。采用多带源,使用电离带加热,锂在样品带上以中性原子或分子的形式挥发[6],在电离带上热电离产生Li^+离子,这就造成了锂的挥发依赖于样品带温度的高低[6,20]。

1.2.2　锂同位素测定涂样形式进展

锂同位素分析,大多采用Li^+离子作为检测

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

对象，也有采用$Li_2BO_2^+$ $LiNaBO_2^+$和Li_2F^+等复合离子作为检测对象的。用Li^+离子作为检测对象，使用的涂样形式很多，如用LiCl、LiBr、LiI、$LiNO_3$、Li_3PO_4、Li_2SO_4等作为涂样形式。使用LiF作为涂样形式，可以检测Li_2F^+复合离子；使用$Li_2B_4O_7$作为涂样形式，可以检测Li^+离子或$Li_2BO_2^+$复合离子。

(1) 检测离子为Li^+离子

把制备好的锂样品同所要使用的酸混合，如使用Li_3PO_4或$Li_2B_4O_7$等涂样形式，用H_3PO_4或H_3BO_3同锂样品一起涂样。用1～2A的带电流加热，驱赶尽剩余的酸。为了尽量减少对样品的污染和测定过程中的干扰现象，可以做成Li^+离子的交换柱，用H_3PO_4或H_3BO_3溶液淋洗，制备较纯的涂样样品。A. Lamberty等[23]用LiI的形式涂样，先向Li_2CO_3样品中加入HNO_3溶液，通过锂离子交换柱，然后用HI溶液淋洗，转化成纯净的LiI溶液，涂样。测定过程中所使用的标准物质都是由NIST提供的标准Li_2CO_3(NIST L-SVEC)样品。使用不同的涂样形式，得到的比值如表2所示。

表2 涂样形式不同测定标准物质的同位素比值

Table 2 Isotopic ratio of standard substance measurement with different sample load

涂样形式	测定比值$R_{6Li/7Li}$	精度(%)	作者	检测离子	文献
$Li_2B_4O_7$	0.08282±0.00010	0.12	Chan	$Li_2BO_2^+$	24
	0.082212±0.000019	0.023	Y. K. Xiao 1989	Li^+	6
Li_3PO_4	0.082634±0.000095	0.11	R H. James	Li^+	1
	12.1163±0.0098**	0.04	T. Moriguti	Li^+	2
LiI	0.08212±0.00007	0.08	A. Lamberty 1987	Li^+	23
	0.08137±0.00034	0.42	E. Michiels	Li^+	17
$LiNO_3$	12.21±0.02**	0.17	肖应凯*	Li^+	28
Li_2SO_4	0.07926±0.00010	0.12	H. J. Svec	Li^+	27
	11.12±0.05**	0.45	D. Krankowsky	Li^+	26
LiF	0.08201±0.00013	0.16	L. W. Green	Li_2F^+	25

**：为$R_{7Li/6Li}$比值

*：标准物质不同

用热电离质谱法测定锂同位素比值，采用不同的涂样形式，会影响到锂同位素测定比值的精度。Y. K. Xiao et al. (1989)使用锂的七种化合物(LiI、LiCl、Li_2SO_4、$LiNO_3$、LiOH、LiF、$Li_2B_4O_7$)作为涂样形式，对测定锂同位素的比值随温度的变化作了深刻的研究。结果发现：当温度低于1200°C时，随着温度的上升，锂同位素比值$R_{7Li/6Li}$也逐渐增大；温度在900°～1500°C之间变化时，用$Li_2B_4O_7$作为涂样形式得到的锂同位素比值$R_{7Li/6Li}$几乎保持不变，因此$Li_2B_4O_7$可以被用来作为测量锂同位素比值的最佳涂样形式；使用其他的几种化合物作为涂样形式，得到的比值有轻微的偏移，因此没有选择它们做更高精度的实验。高温下，使用多带测定锂同位素比值，样品带上的同位素分馏大大降低[6]。Y. K. Xiao et al. (1991)通过实验验证了温度对锂同位素比值$R_{7Li/6Li}$的影响，使用的锂的化合物(LiCl、LiF、LiI、$LiNO_3$、$Li_2B_4O_7$、Li_3PO_4)中，测量比值$R_{7Li/6Li}$都随着温度的上升而增大，温度超过1200°C时，$R_{7Li/6Li}$达到一个平

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

台；使用LiCl、LiI、$Li_2B_4O_7$得到的测定结果具有较好的特性，而用$LiNO_3$和LiF测得的比值$R_{^7Li/^6Li}$就没有出现一个平台；使用Li_3PO_4测得的比值$R_{^7Li/^6Li}$虽然能够出现一个平台，但是测定过程中的Li^+离子流不稳定。从温度的角度来考虑，LiCl、$Li_2B_4O_7$和LiI为较理想的涂样形式。再次做它们的精度实验，寻找最佳的涂样形式，发现使用LiCl和$Li_2B_4O_7$作为涂样形式时，测得比值$R_{^7Li/^6Li}$精度比较高，因此建议采用LiCl和$Li_2B_4O_7$作为最佳的涂样形式[29]。

近几年来，很多人在测定锂同位素比值时，使用Li_3PO_4作为测定锂同位素比值的涂样形式[2,8,32]。T. Moriguti et al. 认为，使用Li_3PO_4作为涂样形式，相对于其它的涂样形式具有以下优点：(1)涂样量少；(2)样品的化学制备简单；(3)在离子源中，涂样量的消耗小；(4)使用Li_3PO_4比其他的象LiF、$Li_2B_4O_7$等能够获得较为稳定的离子流[2]。

(2) 检测离子为复合离子

由于锂的同位素离子($^7Li^+$、$^6Li^+$)质量数比较小，容易引起同位素分馏现象，使用的复合离子如Li_2F^+[25]、$Li_2BO_2^+$、$LiNaBO_2^+$[24,30,31]等，改变测定的条件，获得质量数较大的离子流，尽量减少测定过程中的同位素分馏现象。L. W. Green et al. 采用三带源质谱，将Li_2CO_3溶液和氢氟酸一起涂样，检测到质量数为31、32、33的Li_2F^+离子。电离带的温度达到1630±30°C，最后测定结果$R_{^7Li/^6Li}$=0.08201±0.00013，但是相对标准偏差为0.16%，相对来说精度较差。经检测，测定开始时，离子流强度不稳定，在45min直到样品消耗尽，仍然存在着分馏现象[25]。

L. H. Chan[24]用锂的溶液作成锂阳离子交换柱，为了保证测定的重现性，用(富含^{11}B)$H_3{}^{11}BO_3$的溶液淋洗，转化成$Li_2{}^{11}B_4O_7$的形式涂样。检测$Li_2BO_2^+$离子的强度，检测离子的质量数为56($^6Li^7Li^{11}B^{16}O_2^+$和$^7Li_2{}^{10}B^{16}O_2^+$)和57($^7Li_2{}^{11}B^{16}O_2^+$)，硼酸中的硼同位素比值为$^{10}B/^{11}B$=0.050720±0.000029，从检测到的相对离子强度(I)中，可以根据离子强度(I)比(I_{56}/I_{57})求出锂的同位素比值，在测定的过程中需要校正B、O同位素的比值$^{10}B/^{11}B$、$^{17}O/^{18}O$和$^{16}O/^{18}O$的干扰，容易造成精度的降低，测定过程复杂化[24]，同时检测离子对于峰聚焦不很敏感[1]。

2　自然界中锂样品的处理方法

自然界样品中锂的含量很少，因此在测定之前必须先对锂进行富集、提纯。测定过程中，锂与其他金属离子易形成复合离子，导致复杂的同位素分馏，必须尽可能的分离纯化锂离子[2]。

样品锂同位素测定的第一步就是要将所要测样品(固体)分解，使锂转化为可溶性的锂盐，形成溶液，以便进行下一步的纯化。

2.1　固体样品的溶解

被用来做锂同位素测定实验的固体样品很多如岩石样品(硅酸盐、碳酸盐、硼酸盐等)，要将其转化成可溶性的锂盐形式，才能够进行测定。样品的分解和再溶的过程如下：把固体样品的溶解，转换成可溶性的液体溶液，步骤分为锂同Na^+、K^+、Mg^{2+}等阳离子的分离(主要为离子交换过程)、溶液中锂离子含量的测定。

对于固体样品来说，要先进行粉碎。锂固体样品的溶解一般都是使用酸溶解，由于使用碱溶需要较高的温度，因此很少有人使用此种方法。

不同的样品中，由于锂的存在形式不同，使用酸溶液(HF、HNO_3、$HClO_4$的混合物)，从样品中提取金属元素如Li、Na、Sr等，将样品放置在聚四氟乙烯瓶，加入HF和$HClO_4$的混合液，密封。在较低的温度下，置入微波器内[1,41]，加100%的电压2min，再用80%的电压30min，所有的样品全部溶解，并且没有可见的残余物[1]。使用紫外辐射灯[24]，除去样品中的无机碳酸盐，或使用超声波[32]，在丙酮溶液中纯化溶解球粒陨石样品，不仅可以加快固体样品的溶解速度，还可以把样品纯化，减少了手工过程中带

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

来对样品的污染[33]。然后要将样品转化成溶液形式，加入一定浓度的盐酸或硝酸，蒸干，驱赶过量的氢氟酸和高氯酸，使之转化为单一的氯化物或硝酸盐的形式。

2.2 锂离子同其它杂质离子的分离

由于锂离子的化合物不容易气化，因此一般分离锂很少采用生成锂的气态物质来提纯锂离子。大多数锂离子的化合物都易溶于水，并且样品中的锂的含量相对较少，要测定锂的同位素比值，需要对样品中的锂进行富集。一般说来，在处理如海水、卤水以及盐湖水等液体样品时，由于阳离子如Na^+、Mg^{2+}、K^+、Ca^{2+}的大量存在会对锂同位素测定的影响很大，这几种离子的存在会降低质谱测量过程中的Li离子化的效率，并导致测量过程中Li同位素分馏[1]。在分离锂同其它含量相对较多金属离子时，采用离子交换的方法是比较通行的方法。

分离锂和其它金属阳离子时，首先让制备的液体样品或含锂的天然液体样品如海水、卤水以及盐湖水等通过由DOWEX AG 50X8 阳离子交换树脂[30,32,34]做成的阳离子交换柱，富集所有的金属阳离子。

Jon R. Dews向制备得到的含有锂和其它杂质金属阳离子的溶液中加入0.5mol/L的HCl溶液，采用离心的方法，分离除去样品中的杂质。部分液体通过装有DOWEX 50-X8(100～200目)阳离子树脂的交换柱，用0.5mol/L的HCl溶液洗脱交换柱上的锂离子[32,34]，分离Fe^{3+}离子和Li^+离子。使用的淋洗剂为25mL 1 mol/L的HCl溶液[16]，把样品蒸发到只剩下几毫升，然后向含锂离子的溶液中加入高纯浓缩的硝酸溶液，经过仪器检测，锂的回收率在90%～100%之间[17]，Lui-Heung Chan 等直接使用富含^{11}B的硼酸溶液，在交换柱上洗脱锂离子，直接转化成所需要的涂样形式[21]。

Y.K.Xiao[3]使用上海正1X12号强酸性阳离子交换树脂分离提纯盐湖水中的锂。用1.2 mol/L HCl～80%甲醇的混合液作为淋洗液[16]，由于盐湖水中的离子矿化度高，Na/Li一般为1000，Mg/Li平均为276，在测定之前要对样品进一步提高分离Na^+、Mg^{2+}离子。在Na^+、Mg^{2+}、K^+等离子含量相当高的情况下，分离锂离子时，总淋洗体积为200mL。本法的优点为：允许大量Na^+、Mg^{2+}等杂质离子的存在，要严格限制交换液和洗涤溶液的用水量，并且淋洗体积小，但是取样量受到了限制[3]。由于使用甲醇溶液对环境造成污染，对人体的危害也很大。T. Moriguti(1997)使用HCl和乙醇的混合溶液作为淋洗液。

在使用磺酸型树脂分离Na^+离子和Li^+离子时，Na^+、Li^+离子同离子交换树脂之间的分离系数非常接近[35,36]。有效的分离Li和Na，大多使用盐酸或硝酸与甲醇或乙醇的混合溶液[3,37,38]。T. Moriguti(1997)分4个步骤来分离提纯岩石样品中的锂：

(1) 将用混酸处理好的样品通过离子交换柱，使用的树脂为磺化聚苯乙烯 Muromac AG 50W-X12 (200～400目)(内径5mm，柱高50mm)阳离子交换树脂[1]，得到3.5mL的洗液，粗略除去大部分金属元素，用2.5mL 2.8mol/L HCl溶液以0.1mL/min的速度淋洗，蒸干淋洗液，再用2mL 0.15mol/L HCl溶液溶解；

(2) 使溶液通过相同的交换柱，用17.5mL 0.15mol/L HCl溶液以0.1mL/min速度淋洗，淋洗液的体积为19.5mL，蒸干，加入1mL 0.15mol/L HCl溶液溶解，这样Li^+离子、Na^+离子同其它的阳离子分离开来；

(3) 再次通过相同离子交换柱，用9mL 0.5mol/L HCl和30%乙醇的混合溶液作为淋洗剂，以0.03mL/min的速度淋洗交换柱，得到10mL的淋洗液，蒸干，向其中加入0.1mL 0.06mol/L HCl溶液，除去Na^+离子，Li^+离子和Na^+离子完全分开，提高了分离效率；

(4) 溶液通过相同树脂制备的交换柱(内径3.8mm，柱高8.8mm)，先用0.5mL水通过交换柱，洗去在前分离过程中由树脂中带来的有机物，接着用0.4mL 0.15mol/L HCl溶液和1.8mL 0.15mol/L HCl溶液先后通过交换柱，得到完全纯化的含有锂离子的溶液，这个方法大大的降低了淋洗液的体积[2]，但是耗费的时间多，容易在分离的过程中造成损失[1]。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Lui-Heung Chan等处理从virgin矿中得到的作为二级标准的Li_2CO_3样品，加水溶解，再用0.5mol/L HCl处理，除去CO_2气体，通过用Bio-Rad AG50X8（200-400目）阳离子交换树脂[25,31]作成的离子交换柱，用0.5mol/L HCl溶液洗脱锂离子，收集的淋洗液的体积达到240～340mL，再通过用1mol/L NaOH处理过的Bio-Rad AG1X8（200～400目）阴离子树脂，用转化成LiOH的形式[21]，用来直接转化成$Li_2B_4O_7$的涂样形式。

为了更为有效的分离钠离子和锂离子，R. H. James 总结了使用的淋洗液基本有两种情况：(1)相当较大的体积树脂和低浓度的盐酸溶液（0.5mol/L）[8,24]；(2)分4步法使用小体积的树脂（0.1～1mL），在第3步时，使用0.5mol/L盐酸和30%乙醇的混合溶液，提高锂和钠的分离[9]，前者容易得到较大体积的淋洗液，对于一些锂含量较低的如硅酸盐等样品，溶液空白的污染和重现性不可靠[8]，后者需要消耗大量的时间，容易造成锂的损失，并且要使用有机物，易产生残渣，干扰热电离质谱法测定[1]。

分离Li的质量分数低（$<100\times10^{-6}$）、Na含量高（x%）的样品如盐湖水、地下卤水以及海水等时，如果使用无机离子交换剂如C-SbA或SnSbA，可以提高Li-Na分离系数。把Li^+离子和Na^+离子完全分离开来是有可能，但是制备无机离子交换剂需要很长的时间（大约20多天），并且淋洗液的体积相当多[3]。因此用SnSbA作为无机离子交换剂，完全分离Li^+离子，需要600mL的淋洗液[31]。使用无机离子交换剂—结晶中的锑酸（C-SbA）和国产上试厂正1X12号强酸性阳离子交换树脂，做成双重的交换柱，上层为阳离子交换树脂，下层为无机离子交换剂，中间用脱脂棉隔开。把浓盐溶液若干毫升稀释至20mL，通过双重柱子，用0.5mol/L HNO_3以1.5mL/min的速度淋洗，洗脱30min，淋洗液体积为50mL，经测量可知，前25mL为空白液，锂的回收率达到96%以上，能从50mg Mg^{2+}、100mg Ca^{2+}、138mg Na^+中完全定量地分离出锂。但是当Na离子的量大时，相应的无机交换离子C-SbA量也会增加[3]。

2.3　锂离子含量的测定

制备锂离子的样品，对其进行测定，要求样品的纯度高，存在其他的杂质离子会影响锂离子的发射。在测定过程中，所使用的方法各不相同，如表3所示

表3　测定完全分离锂样品中的锂含量所使用的测试方法

Table 3　Methods applied in determination of Lithium coutent in fully isolated samples

作　者	年　代	所使用的测试方法	文　献
M. Shima	1963	FP（火焰光度法）	34
Jon R. Dews	1966	分光光度法	20
D. Krankowsky	1967	FP（火焰光度法）	26
H. Balsiger	1968	ID（同位素稀释法）	32
W. E. Seyfried	1983	DC-PAES（等离子原子发射分光镜）	39
L. H. Chan	1987	AAS（原子吸收光谱法）	33
L. H. Chan	1988	IDMS（同位素稀释质谱法）	2
T. Moriguti	1997	FAA（表面原子吸收法光谱法）	24
R. H. James	1999	ICP-AES（等离子体诱导耦合-原子发射光谱法）	1
P, B. Tomaska	1999	ICP-AES（等离子体诱导耦合-原子发射光谱法）	4

在我国的大西北，蕴藏着大量的盐湖资源，锂的含量也是相当丰富，锂样品的处理、锂同位素的测定方法的研究对于将其应用到诸如盐湖的成因、物质来源等方面也有很重要的意义。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参考文献：

[1] Rachael H. James, Martin R. Palmer. The lithium isotope composition of international rock standards [J]. Chemical Geology, 2000, 166: 319-326.

[2] Takuya Moriguti, Eizo Nakamura. High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples [J]. Chemical Geology, 1998, 145: 91-104.

[3] 沈振天，陈奕. 用双重柱子从浓盐溶液中离子交换分离锂[J]. 分析化学, 1984, 5: 441-444.

[4] Paul B. Tomascak, Richard W. Carlson, Steven B. Shiry. Accurate and precise determination of Li isotope compositions by multi-colletor sector ICP-MS [J]. Chemical Geology, 1999, 158: 145-154.

[5] Xia F. Sun, Bill T. G. Ting, Steve H, Zeisel and Morteza Janghorbanit. Accurate measurement of stable isotopes of lithium by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analyst, 1987, 112: 1223-1128.

[6] Xiao Y. K and Beary E. S. High-precision isotopic measurement of lithium by thermal ionization mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1989, 94: 101-114.

[7] Jeffrey G. Ryan and Charles H. Langmiur. The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica acta, 1987, 51: 1727-1741.

[8] You, C. F, Chan L. H. Precise determination of lithium isotope composition in low concentration natural samples [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1996, 60: 909-915.

[9] Moriguti T, Nakamura, E. Precise Lithium isotopic analysis by thermal ionization mass spectrometry using lithium phosphate as an ion source material [J]. Proc. Jpn. Acad. Sci., 1993, 69: 123-128.

[10] Gregoire, D. C, Acheson B. M, Taylor R. P. Measurement of lithium isotope ratio by inductively coupled plasma mass spectrometry; application to geological matearials [J]. J. Anal. Atom Spectrom, 1996, 11: 765-772.

[11] Richards T. W and Willard H. H. Atomic weight of silver, lithium and chlorine [J]. J. Amer. Chem. Soc., 1919, 32: 4.

[12] Kaplan L and Wilzbach W. E. Lithium isotope determination by neutron activation [J]. Analyst. Chem., 1954, 26: 1797.

[13] Hutchison D. A. Natural abundance of lithium iostopes [J]. Phys. Rev., 1954, 96: 1018.

[14] Brody J. K, Fred M and Tomkins F. S. Spectroscopic assay of lithium isotopes, I. Measurements at high intensity. II. Measurements on small samples of low intensity [J]. Spectrochim. Acta, 1954, 6: 383.

[15] Lamberty, A and Bievre P. An enriched ^{6}Li isotopic reference material [R]. CBNM Mass Spectrometry; CBNM-MS-R-45-86, 1986.

[16] Tomascak P. B, Tera F, Helz R. T, Walker R. J. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation; new measurements by multi-collector sector ICPMS [J]. Geochim Cosmochim. Acta., 1999, 63: 907-910.

[17] Eli Gradsztajn, Michel Salome, Akiva Yaniv and Ren Bernas. Isotopic of lithium in the holbrook meteorite and in terrestrial samples with a sputtering ion source mass spectrometer [J]. Earth and Planetary Science letters, 1967, 3: 387-393.

[18] Eberhardt A, Delwiche R and Geiss J. Isotopic effects in single filament thermal ion sources [J]. Z. Naturforschg., 1964, 19a: 736-740.

[19] Habfast V. K. Eine thermische tonquelle fur Lithium [J]. Z. Naturforschg., 1960, 15a: 273-274.

[20] Jon R. Dews. The Isotopic composition of lithium in Chondrules [J]. Journal of Geophysical Research, 1966, 71: 4011-4120.

[21] Balsiger H, Geiss J, Groegler N. Distribution and isotopic abundance of lithium in stone meteorites [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1968, 5: 17-22.

[22] Palmer G. H. Electromagnetically enriched isotopes and mass spectrometry [M]., Academic Press, NewYork: 1956: 156.

[23] Lamberty A, Michiels E and De Bievre P. On the atomic weight of lithium [J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion processes, 1987, 79: 311-313.

[24] Lui-Heung Chan. Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate [J]. Anal. Chem, 1987, 59: 2662-2665.

[25] Green L. W, Leppinen J. J and Elliot N. L. Isotopic analysis of lithium as thermal dilithium fluoride ions [J]. Anal. Chem, 1988, 60: 34-37.

[26] Krankowsky D and Muller O. Isotopic composition and abundance of lithium in meteoritic matter [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1967, 31: 1833-1842.

[27] Harry J. Svec and Arthur R. Anderson JR. The absolute abundance of the lithium isotopes in natural sources [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1965, 29: 633-641.

[28] 肖应凯，祁海平，王蕴慧，金琳. 热电离质谱法测定锂同位素中个中涂样形式的比较[J]. 科学通报, 1991, 18: 29-31.

[29] Xiao Y. K, Qi H. P, Wang Y. H and Jin L. The comparition of loading forms in isotopic measurement of lith-

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

ium by thermal ionization mass spectrometry[J]. Chinese Sclece bulletin, 1991, 37(6): 469-472.

[30] Chan L. H, Edmond J. M. Thompson G and Gillis K. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1992, 108: 151-160.

[31] Lui-Heung Chan, John M. Edmond and Geoffrey Thompson. A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from mid-ocean ridge hydrothermal systems[J]. Journal of Geophysical Research, 1993, 98: 9653-9659.

[32] Balsiger H, Geiss J, Groegler N. Distribution and isotopic abundance of lithiium in stone meteorite[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1968, 5: 17-22.

[33] Lui-Heung chan, John M. Edmond. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: a preliminary report[J]. Geochimica et Cosmochimica acta., 1988, 52: 1711-1717.

[34] Makoto Shima and Masatake Honda. Isotopic abundance of meteoritic lithium[J]. Journal of Geophysical Research, 1963, 9(68): 2849-2854.

[35] Strelow F. W. E, Rethemeyer R Bothma C. J. C. Ion exchange selectivy scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin[J]. Anal. Chem., 1965, 37: 106-111.

[36] Abe M, Ichsan E. A. A, Hayashi K. Ion-exchange separation of Li from large a mounts of sodium, calcium and other elements by a double column of Dowex 50W-X8and crystallineantimonic (V) acid[J]. Anal. Chem., 1980, 52: 524-527.

[37] Okuno H Honda, M Ishimori T. The separation of alkali metals by ion-exchange resin (in Japanese)[J]. Bunseki Kagaku, 1953, 2: 428-433.

[38] Strelow F. W. E, Weinert C. H. S. W, van der Walt. T. N. Separation of lithium from sodium, beryllium and other elements by cation-exchange chromatography in nitric acid-methanol[J]. Anal. Chem. Acta, 1974, 71: 123-132.

[39] W. E. Seyfried JR, D. R. Janecky and M. J. Mottl. Alteration of the oceanic crust: implications for geochemical cycles of lithium and boron[J]. Geochimica et Cosmochimica acta., 1983, 48: 557-569.

[40] 张青莲,陈刚,肖应凯,祁海平. 锂原子量的校正质谱法测定[J]. 科学通报, 1991, 36(4): 272-275.

[41] Kemp A. J, Brown C. J. Microwave digestion of carbonate rock samples for chemical analysis[J]. Analyst, 1990, 115: 1197-1199.

The Progress in the Isotopic Determination of Lithium by TIMS and in Its Sample Preparation

SUN Ai-de, XIAO Ying-kai

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, The Chinese Academy of Science, Xining* 810008, *China*)

Abstract: The procedures for the determination of lithium isotopic composition have been developed rapidly in recent decades. There are a lot of factors that affect the measured isotopic ratio of lithium, especially the effects of the isotopic fractionation and the memory all that can result in a great divergency of the measured isotope ratio of lithium. In this article, the isotopic determination of lithium by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and the purification of lithium in the natural samples (especially the solid samples) were summarized concisely. The isotopic fractionation has been reduced greatly by using triple filament source instand of using single filement souce. The various forms of sample load have been compared in the text.

Keywords: Lithium isotopic determination; Sample preparation

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net