

热电离质谱法测定锂同位素的研究进展

李慧芳^{1,2}, 马云麒¹, 李丽娟¹, 刘志启¹, 时东¹, 彭小五^{1,2}, 聂锋¹, 张艳灵¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 锂的两种稳定同位素⁶Li 和⁷Li 存在很大的相对质量差, 质量分馏效应十分明显, 因此要精确地测定锂同位素比值十分困难。近年来, 随着质谱测定方法的发展, 锂同位素的测定取得了长足进展。目前, 使用热电离质谱仪(TIMS)和多接受电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS)测定锂同位素比值的较多。TIMS 相比于 MC-ICP-MS, 其测定精度较高。主要对使用热电离质谱仪(TIMS)测定锂同位素进行了详细的介绍, 主要包括带材料和带结构、涂样形式以及电离温度这3方面的研究进展, 并指出了此方法存在的一些问题。

关键词: 锂同位素; 热电离质谱; 分馏效应

中图分类号: O657.6

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)04-0050-07

引言

锂是自然界中质量最轻、原子半径最小的金属。它具有高比热、高电导率以及较强的化学活性, 金属锂及其化合物是国民经济中具有战略意义的资源, 被誉为“21 世纪推动世界进步的能源金属”。

锂是一种微量元素, 它有两种稳定的同位素⁶Li 和⁷Li。在当今的许多学科领域, 诸如地球化学^[1-3]、天体物理^[4-5]、核工业和生物医学^[6-7]等, 锂同位素都得到了广泛的应用。尤其是伴随着核聚变反应的研究与开发, 锂作为氦的增值剂受到了很大的重视^[8], 锂同位素的生产和比值测定的需求也越来越广泛。实际上, 早在20 世纪30 年代就有人开始对锂及锂同位素进行研究^[9], 由于分析技术上的困难, 分析精度一直达不到要求, 锂同位素在各领域的发展都受到严重的阻碍。从20 世纪80 年代开始, 随着TIMS 和MC-ICP-MS 的发展和广

泛应用, 锂同位素组成的精确测定取得了新的进展^[10-11]。

1 锂同位素概述

1.1 锂同位素基本性质

锂总共有6 种同位素, 包括⁵Li、⁶Li、⁷Li、⁸Li、⁹Li 和¹¹Li。其中只有⁶Li 和⁷Li 是稳定的, 它们的平均相对丰度为⁶Li 7.42%, ⁷Li 92.58%^[1]。两者之间存在较大的相对质量差(约17%)^[8], 因此在自然界中锂同位素分馏强烈。与其它稳定同位素的表示不同, 过去锂同位素的组成一般用 $\delta^6\text{Li}$ 值表示, 后来为了与其它同位素的表示相对应, 目前一般采用 $\delta^7\text{Li}$ ^[12] 值来表示。

$$\delta^7\text{Li}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 1\,000。$$

1.2 锂同位素标准物质

目前国际上通用的锂同位素标准参考物质

收稿日期: 2014-04-03; 修回日期: 2014-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(41173019); 青海省科技厅基金项目(2010-G-221A); 中国科学院重点部署项目(KG_ZD_EW_604)

作者简介: 李慧芳(1989-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为锂同位素测定研究。

通信作者: 李丽娟。Email: lilj@isl.ac.cn。

有两种,一种是 NISTL-SVEC(美国国家标准与技术研究所提供)碳酸锂标准样品,其绝对丰度比值为 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}=0.083\,2\pm0.000\,2$ ^[13];另一种为 CBNM-IRMM-016(欧共体核测定中心局提供)碳酸锂标准样品,其绝对丰度比值为 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}=0.082\,12\pm0.000\,28$ ^[14]。

1.3 锂同位素测定方法

由于锂同位素存在明显的质量分馏效应,因此要精确地测定锂同位素比值十分困难。早期学者们曾使用原子吸收光谱(AAS)^[15-16]、中子活化(NS)^[17]、多接受电感耦合等离子质谱(MC-ICP-MS)^[8-19]、离子探针(Ion-probe)^[20-21]、共振质谱(RIMS)^[22]等方法来测量锂同位素的组成,但是精度都比较差。

目前,使用热电离质谱仪(TIMS)^[23-24]和

多接受电感耦合等离子质谱(MC-ICP-MS)^[25-28]测定锂同位素比值的较多。TIMS 相比于 MC-ICP-MS,其测定精度较高,但是需要高纯度、高含量的锂样品,测试过程中存在同位素分馏现象^[29],测试条件苛刻;MC-ICP-MS 是近些年发展起来的,该方法的分析精度比 TIMS 法稍差^[18],但它所需样品量少,测试速度快^[24],只是若样品中钠离子含量过高,容易引起同位素的分馏现象,并且使用 MC-ICP-MS 测定锂同位素组成时,由于仪器自身的原因会产生记忆效应、质量歧视效应和基体效应,相对于 TIMS 来说,测量精度较低。为了更好的对这两种测试方法进行比较,将这两种测试方法的优缺点列于表1。由表1可见,要获得精度较高的锂同位素测试结果,TIMS 是首选方法。

表1 TIMS 和 MC-ICP-MS 的比较
Table 1 Comparison of TIMS and MC-ICP-MS

方法	特点	精度范围	样品用量
TIMS	测量精度高;但测量时间较长,电离温度高,需要含量较大、纯度高的样品	0.42% ~ 0.023%	0.5 ~ 1 μg
MC-ICP-MS	测定精度较高;测定速度较快,所需样品量少,样品纯度要求不如 TIMS 苛刻;但记忆效应严重,杂质元素基体效应明显,质量歧视效应较大	最高可达 0.8%	约 40ng

2 TIMS 测定锂同位素研究进展

由于锂的电离电位较低(仅有 5.39 eV),采用热离子发射具有较高的离子发射效率,因此锂特别适于采用 TIMS 进行同位素分析。但是,锂的两个同位素 ${}^6\text{Li}$ 、 ${}^7\text{Li}$ 的质量相对差别较大,质谱分析过程中,同位素分馏效应很明显,给精密测定同位素丰度比值带来很大的困难。从 20 世纪 70 年代开始,为准确测量锂同位素组成进行了一系列的探索,主要集中在以下 3 个方面:1)带材料和带结构、2)涂样形式和涂样量、3)电离温度。

2.1 带材料和带结构使用进展

热电离的基本原理为将滴涂在金属带上的样品进行蒸发电离,部分失去电子成为正离子,称为正热电离(PTI),另一部分因具有较高的电子亲和势而获得电子成为负离子,称为负热电离(NTI)^[30]。PTI 的离子产率取决于金属带的功函数、元素的电离电位和电离温度,因此常选用功函数和熔点高的铯、钽和钨等金属做带材料,一般实验室常用的金属带是铯带和钽带。PTI 这种电离方式特别适合电离电位较低的碱金属、碱土金属、稀土和锕系元素的同位素分析。目前使用 TIMS 测定锂同位素的组成,都是采用 PTI 方法,所用的带材料为铯带或钽带。

自从用 TIMS 进行同位素的测定以来,对

Cl、B、Sr、In、Pb 等元素的测定采用的都是单带涂样。对于锂的测定,在早期曾有学者使用单带涂样^[8,31-32]。采用单带涂样时,锂同位素的分馏效应特别明显,从开始同位素的测定到最后锂样品被消耗完,随着样品带温度的上升,所测得⁷Li/⁶Li 比值一直在增加^[31],很难得到真正的锂同位素比值。为了得到较真实的锂同位素测定结果,对⁷Li⁺和⁶Li⁺的离子流强度做时间的曲线图,采用积分的方法计算出锂同位素的平均比值,

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

式中, t 为时间; I 为⁷Li⁺的离子强度^[33]。

为了尽量减低锂同位素的分馏效应,现在一般采用双带^[1-2,10,18]或三带涂样^[34]。在热电离源中,锂同位素分馏主要发生在样品的蒸发过程中,锂原子电离过程中的同位素分馏很小。使用双带或三带时样品在样品带上于较低温度下以具有较高质量的分子形式缓慢蒸发,可降低蒸发时的同位素分馏。蒸发后的锂化合物在高温的电离带上分解,并以金属离子电离产生的 Li⁺离子全部被拉出进入分析室磁场,此过程中锂同位素分馏可以忽略,因此在热电离质谱法的锂同位素测定中锂样品或 Li⁺离子的蒸发对锂同位素的分馏起着决定性作用。较低的样品蒸发温度,可使样品化合物成分被破坏的机会减少,有利于电离过程分馏效应的减小。但是,采用多带涂样时,对电离带加热,在电离带温度较低时,锂可能沉积在电离带上^[35],这时同位素分馏现象依然存在。肖应凯等^[36]对三带机制做了较为系统的研究,结果表明当采用 Re-Re-Re 或 Ta-Ta-Ta 组合方式时, $R_{7/6}$ 值随着电离温度的下降略有下降的趋势,这表明电离带上有样品沉积,或样品带上有样品被电离;当采用 Re-Ta-Re 组合方式时,由于电离带为功函数较低的 Ta,要想获得相同的离子流强度, Ta 带加热电流就要高很多,此时样品带就处在温度相对较高的环境中;随着时间的延长,样品带的温度不断增加,达到一定温度后样品带变成了电离带,这样就会出现明显的同位素分馏;只有采用 Ta-Re-Ta 组合方式时, $R_{7/6}$ 值基本不随时间改变,并且离子流强度也较为稳定。这表明在采用 TIMS 测定锂同位素的过程中,宜

采用 Ta 作为样品带,采用功函数较高的 Re 作为电离带。

2.2 涂样形式和涂样量研究进展

采用 TIMS 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比值的测定精度。锂同位素分析大多采用 Li⁺离子作为检测对象,也有采用 Li₂BO₂⁺、LiNaBO₂⁺和 Li₂F⁺等复合离子作为检测对象的。采用这几种检测离子虽然可以减小仪器的质量歧视效应,但是测定时离子流的强度太弱^[37],比形成原子离子的灵敏度要低几个数量级,使得样品利用率太低,并且测定条件苛刻,难以重复。

为了减小蒸发时的质量歧视效应,同时又获得稳定的离子流,应尽可能选择分子量、热稳定性好的化合物作电离物质。目前采用过的涂样形式有 Li₃PO₄^[7-8,38]、Li₂B₄O₇^[10,23,36]、LiI^[12]、LiCl^[29,36]、LiNO₃^[29,36]、LiF^[39]、Li₂SO₄^[39],曾有学者^[28-29,39]尝试使用上述锂的 7 种化合物作为涂样形式。研究结果表明,各种锂化物中, LiCl、LiI、Li₂B₄O₇和 Li₃PO₄表现出较好的特性,而其它几种锂化物 LiF、LiSO₄和 LiNO₃涂样时, $R_{7/6}$ 随温度的升高不断升高,不能达到稳定。由于磷酸在锂同位素的测定过程中具有发射剂和稳定剂的作用,相比于 LiCl、LiI 和 Li₂B₄O₇,近年来很多学者^[8,38]都使用 Li₃PO₄涂样。Li₃PO₄涂样主要具有以下优点: 1)涂样量少、2)样品制备简单、3)在离子源中样品消耗量少、4)相比于 Li₂B₄O₇、LiI 等能够获得较为稳定的离子流。表 2 列出了不同涂样形式对标准物质同位素测量精度的影响。

比较表中实验结果发现,即使使用同一涂样形式(如稳定性较好的 Li₃PO₄或 Li₂B₄O₇),得到的测定结果也不相同,这可能与涂样量有一定的关系。刘雪梅等^[8]对锂样品用量的选择进行了实验研究,结果表明以 1~40 ng 的锂样品和磷酸为涂样形式进行测定时,锂离子产额大于 0.001,最高可达 0.036。肖应凯等^[41]对盐湖卤水中的锂同位素进行测定时,采用 Li₂B₄O₇涂样,涂样量为 0.5~1.0 μg。而周涛等^[42]在测定锂同位素丰度时采用 LiCl+H₃PO₄形式进行涂样,涂样量为 0.2~0.6 μg。

表2 不同涂样形式测出的标准物质同位素比值

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

作者	检测离子	涂样形式	${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 比值	参考文献
Sahoo S K	Li^+	Li_3PO_4	$0.082\ 606 \pm 0.000\ 09$	[7]
Xiao Y K	Li^+	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$0.082\ 212 \pm 0.000\ 02$	[10]
Flesch G D	Li^+	LiI	$0.083\ 2 \pm 0.000\ 2$	[12]
Chan L W	Li_2BO_2^+	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$0.082\ 82 \pm 0.000\ 1$	[23]
肖应凯	Li^+	LiNO_3	$0.081\ 900 \pm 0.02$	[29]
肖应凯	Li^+	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$0.082\ 699 \pm 0.001\ 2$	[36]
Moriguti T	Li^+	Li_3PO_4	$0.082\ 543 \pm 0.000\ 2$	[38]
Green L W	Li_2F^+	LiF	$0.082\ 01 \pm 0.000\ 13$	[39]
Svec H J	Li^+	Li_2SO_4	$0.079\ 26 \pm 0.000\ 10$	[40]

表中为便于比较,将文献中给出的 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 值都转化为 ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ 值表示。

2.3 电离带温度的研究进展

为了防止测定过程中分馏效应的发生,一般将样品带和电离带分开。测定时对电离带加热,样品带不加热或低温加热,样品依靠电离带的辐射热蒸发,而电离带温度对锂同位素比值的测定有很大的影响。

肖应凯等^[29]曾对锂同位素比值随温度的变化作了深刻的研究,结果表明不论采用哪种涂样形式, $R_{7/6}$ 测定值均随温度的升高而升高,一般到 $1\ 100 \sim 1\ 200^\circ\text{C}$,测定值才趋于平缓。随着温度的升高,锂同位素比值 $R_{7/6}$ 也逐渐增大;采用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 涂样,温度在 $1\ 200 \sim 1\ 600^\circ\text{C}$ 变化时,锂同位素比值 $R_{7/6}$ 几乎保持不变。James等^[1]发现采用 Li_3PO_4 涂样,当温度低于 850°C ,存在分馏情况,当温度在 $850 \sim 1\ 200^\circ\text{C}$, $R_{6/7}$ 达到一个平台且具有很好的稳定性。You和Chan^[11]也发现在锂同位素的测定过程中,温度较低时,存在同位素分馏现象;当温度在 $1\ 000 \sim 1\ 400^\circ\text{C}$ 之间时, $R_{6/7}$ 达到一个平台。而Moriguti和Nakamura^[38]采用 Li_3PO_4 涂样,实验结果与James有很大的不同,并且在 750°C 和 $1\ 250^\circ\text{C}$,均未发现同位素分馏现象。肖应凯^[41]使用 Li_3PO_4 涂样时,在温度超过 $1\ 200^\circ\text{C}$ 时,虽然 $R_{7/6}$ 达到了一个平台,但是在测定过程中 Li^+ 很不稳定。测试结果存在差异性原因有两个:1)测试者采用了不同的涂样形式和涂样量;2)质谱仪本身的型号和内部结构的不同^[1]。

3 TIMS 测定锂同位素存在的问题

3.1 质量歧视效应

导致质谱仪产生偏差的主要原因是质量歧视效应^[39]。这种效应的存在致使测定结果偏离真实值,轻元素的同位素之间相对质量差别较大,这种效应更为明显。在用热电离质谱法测量锂同位素丰度时,试样在蒸发过程中的质量分馏效应、测量过程中的质量歧视效应都很明显。质量歧视效应的产生一般来源于两个方面:1)样品在离子源内蒸发电离过程中产生的分馏效应^[42];2)接收器对接受离子的歧视效应造成的(采用电子倍增器存在质量歧视效应,但采用法拉第杯时,质量歧视效应是可以忽略的)。在采用TIMS测定锂同位素过程中,分馏效应是影响测定准确度和精密度的最主要原因。由于 ${}^6\text{Li}$ 和 ${}^7\text{Li}$ 的相对质量差别较大,热电离质谱分析过程中,存在明显的同位素分馏效应。研究表明,在样品蒸发过程中分馏效应最大,这是因为 ${}^6\text{Li}$ 的蒸发概率总是大于 ${}^7\text{Li}$,致使在初期测定 ${}^7\text{Li}$ 的比低于真实值;而随着 ${}^6\text{Li}$ 的优先蒸发, ${}^7\text{Li}$ 不断被浓缩,测得的 $R_{7/6}$ 比值也不断增加。了解了分馏效应的机理,可采用不同的方法来克服其影响。例如增加蒸发分子的质量、使用多带技术和测定锂的分子离子等,这些方法虽然都能降低分馏效应,提高实验的测量精度,但均不能从根本上消除分馏效应。

3.2 记忆效应

锂化合物的性质相对比较活泼,电离时电离区温度较高,其蒸气易吸附在电离区的金属表面上,从而表现出极强的记忆效应。采用锂同位素稀释法对电离区金属表面吸附的锂同位素进行测定,结果表明锂化合物记忆效应从强到弱的顺序是^[29] LiF > LiI > LiNO₃ > LiOH > LiCl > Li₃PO₄ > Li₂B₄O₇。由于记忆效应的存在,准确测定锂同位素受到很大的影响。

学者们对采用热电离质谱法测定锂同位素已经进行了长期的探索,但是这一领域并不成熟。由于锂同位素在测定时存在明显的质量分馏效应,所以锂同位素测试条件的要求是非常苛刻的。目前,对采用 TIMS 测定锂同位素报道出了一些测试方法,但是这些方法的移植性较差,测试参数不能很好地适应于不同型号的质谱仪。因此,应该在已有工作的基础上进行更深入的研究,对涂样形式、涂样量、烘烤电流、电离带温度等因素进行系统实验设计,找到最优的测试方法,以满足不同行业对锂同位素组成测定的需求。

参考文献:

- [1] James R H, Palmer M R. The lithium isotope composition of international rock standards [J]. *Chemical Geology*, 2000, 166: 319 – 326.
- [2] Moriguti T, Shibata T, Nakamura E. Lithium Boron and lead isotope and trace element systematic of quaternary basaltic volcanic rocks in northeastern Japan: Mineralogical controls on slab-derived fluted composition [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212: 81 – 100.
- [3] 赵葵东, 蒋少涌. 锂同位素及其地质应用研究进展 [J]. *高校地质学报*, 2001, 7(4): 390 – 398.
- [4] Nissen P E, Asplund M. The lithium isotope ratio in metal-poor stars [J]. *Nuclear Physics*, 2001, A688: 402c – 404c.
- [5] Sephton M A, James R H, Bland P A. Lithium isotope analysis of inorganic constituents from the Murchison meteorite [J]. *Astrophysical Journal Supplement Series*, 2004, 612: 588 – 591.
- [6] Nishio Y, Nakai S I. Accurate and precise lithium isotopic determinations of igneous rock samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 456: 271 – 281.
- [7] Sahoo S K, Masuda A. Precise determination of lithium isotopic composition by thermal ionization mass spectrometry in natural samples such as seawater [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 370: 215 – 220.
- [8] 刘雪梅, 龙开明, 贾宝亭, 等. 热表面电离质谱法对锂同位素的测定 [J]. *核化学与放射化学*, 2006, 28(03): 188 – 190.
- [9] Taylor T I, Urey H C. Fractionation of the lithium and potassium isotopes by chemical exchange with zeolites [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1938, 6: 429 – 438.
- [10] Xiao Y K, 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.
- [11] You C F, Chan L H. Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60: 909 – 915.
- [12] 汤艳杰, 张宏福, 英基丰. 锂同位素分馏机制讨论 [J]. *中国地质大学学报*, 2009, 34(01): 43 – 51.
- [13] Fleshm G D, Anderson A R, Svec H J. A secondary isotopic for ⁶Li/⁷Li determinations [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1973(12): 265 – 272.
- [14] Qi H P, Taylor P D P, Berglund M, *et al.* Calibrated measurement of isotopic composition and atomic weight of the natural Li isotopic reference material IRMM – 016 [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1997, 171, 263 – 268.
- [15] Merier A L. Determination of lithium isotope at natural abundance level by atomic absorption spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1982(54): 2158 – 2161.
- [16] Magnin J L, Decosterd L A, Centeno C, *et al.* Determination of trace lithium in biological fluids using graphite furnace atomic absorption spectrophotometry: Variability of urine matrices circumvented by cation exchange solid phase extraction [J]. *Pharmaceutica Acta Helveticae*, 1996(4): 237 – 246.
- [17] Kaplan L, Wilzbach W E. Lithium isotope determination by neutron activation [J]. *Analytical Chemistry*, 1954(26): 1797.
- [18] Gregoire D C, Acheson B M, Taylor R P. Measurement of lithium isotope ratio by inductively coupled plasma mass spectrometry: Application to geological materials [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996(11): 765 – 772.
- [19] Sun X F, Ting B T G, Zeisel S H, *et al.* Accurate measurement of stable isotopes of lithium by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analyst*, 1987(112): 1223 – 1228.
- [20] Chaussidon M, Robert F. ⁷Li/⁶Li and ¹¹B/¹⁰B variations

- in chondrules from the Semarkona unequilibrated chondrite [J]. *Earth and Planetary Science letters*, 1998, 164: 577–589.
- [21] Decitre S, Deouble E. Determination of Li contents and isotopic compositions in various oceanic basalts by ion microprobe; Implication for the Li geochemical cycle[J]. *EUG–10 Journal of Conference Abstract*, 1999, 4(01): 814.
- [22] Suryana M V, Sankari M, Gangadharan S. Determination of isotope ratio using two photon resonance three photon resonance ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1998(173): 177–189.
- [23] Chan L H. Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate[J]. *Analysis Chemical*, 1987, 59: 2662–2665.
- [24] Hoefs J, Sywall M. Lithium isotope composition of Quaternary and Tertiary biogenic carbonates and a global lithium isotope balance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 2679–2690.
- [25] Tomascak P B, Carlson R W, Shirey S B. Accurate and precise determination of Li isotopic composition by multi-collector sector ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 1999, 158: 145–154.
- [26] Tomascak P B, Tera F, Helz R T, *et al.* The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation: New measurements by multi-collector sector ICP-MS [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999b, 63: 907–910.
- [27] Tomascak P B, Ryan J G, Defant M J. Lithium isotope evidence for light element decoupling in the Panama subarc mantle[J]. *Geology*, 2000, 28: 505–510.
- [28] Teng F Z, McDonough W F, Rudnick R L, *et al.* Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 4167–4178.
- [29] 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧, 等. 热电离质谱法测定锂同位素中各种涂样形式的比较[J]. *科学通报*, 1991, (18): 29–31.
- [30] 黄达峰, 罗修泉, 李喜斌, 等. 同位素质谱技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 71–79.
- [31] Eberhardt A, Delwiche R, Geiss J. Isotopic effects in single filament thermal ion sources [J]. *Zeitschrift Fur Naturforschung*, 1964, 19a: 736–740.
- [32] Habfast V K. Eine thermische ionquelle fur lithium[J]. *Zeitschrift Fur Naturforschung*, 1960, 15a: 271–274.
- [33] 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.
- [34] Lamberty A, Michlels E, De Bieve P. On the atomic weight of lithium[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion processes*, 1987, 79: 311–313.
- [35] 马茹莹, 韩凤清, 罗重光, 等. 盐湖卤水中锂的高效分离及其同位素比值的精确测定进展[J]. *盐湖研究*, 2012, 20(02): 52–58.
- [36] 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧, 等. 质谱测定锂同位素组成的分馏效应研究[J]. *科学通报*, 1988, (13): 1336–1338.
- [37] 魏兴俭, 赵忠刚, 华永明, 等. 加载技术在锂同位素质谱分析上的应用研究[J]. *中国核科技报告*, 1996, 1–8.
- [38] Moriguti T, Nakamura E. High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples[J]. *Chemical Geology*, 1998, 145: 91–104.
- [39] Green L W, Leppinen J, Elliot N L. Isotopic analysis of lithium as thermal lithium fluoride ions [J]. *Analytical Chemistry*, 1988, 60: 34–37.
- [40] Harry J S, Arthur R, Anderson J R. The absolute abundance of the lithium isotopes in natural sources [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1965, 29: 633–641.
- [41] 肖应凯, 祁海平, 王蕴慧, 等. 青海大柴达木湖卤水, 沉积物和水源水中的锂同位素组成[J]. *地球化学*, 1994, 23(04): 329–338.
- [42] 周涛, 李金英, 赵墨田, 等. 校准质谱法准确测定锂同位素丰度[J]. *质谱学报*, (21): 186–189.

The Development of Determination of Lithium Isotope by the Method of Thermal Ionization Mass Spectrometry

LI Hui-fang^{1,2}, MA Yun-qi¹, LI Li-juan¹, LIU Zhi-qi¹, SHI Dong¹,
PENG Xiao-wu^{1,2}, NIE Feng¹, ZHANG Yan-ling¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049)

Abstract: There exists great gap in mass quality between the two stable lithium isotopes ^6Li and ^7Li , the

fractionation is very obvious. Therefore, it is very difficult to determine lithium isotopic ratios precisely. In recent years, the determination of lithium isotope have made a great progress as the development of mass spectrometry. At present, the lithium isotope is mainly measured by thermal ionization mass spectrometry and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, the accuracy of determination by TIMS is higher than MC-ICP-MS. This paper mainly introduces the determination of lithium isotope by TIMS in detail, including the development of the materials and structure of filament, loading material and the temperature of ionization, and the existence problems also present.

Key words: Lithium isotope; TIMS; Isotopic fractionation

(上接第 31 页)

Separation and Enrichment of Lithium from Lithium Sulfate Crude Ore

WANG Chun^{1,2}, LI Wu¹, DONG Ya-ping¹, ZHU Cheng-cai^{1,2}, MENG Qing-fen¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: The extraction of lithium from lithium sulfate crude ore obtained from Chabocuo Salt-lake in Tibet has been studied in this paper. According to the composition of the mineral, this paper designed the procedures that removing the coexisted magnesium, sulfate and other major ions. The lithium-enriched solution with low impurities was obtained after removing magnesium, sulfate, calcium and evaporating. The main control factors for removing magnesium, such as dosages of water and calcium oxide, the way of adding reagents and reaction time have been investigated, and the optimized separation conditions were determined.

Key words: Lithium sulfate crude ore; Separation of magnesium and lithium; Evaporating and concentrating; Lithium-enriched solution

《盐湖研究》期刊征集合作办刊单位暨广告启事

风飞雪舞,正当高歌,群伦咏志,慷慨以和。《盐湖研究》编辑同仁在冰封的冬日回顾过去,期刊不知不觉已走过 40 多个春秋。春华秋实,忆先学弄潮,怎样纵横捭阖;听后学试调,如何创意穿梭。《盐湖研究》在各界朋友一如既往地精心呵护下,如今已成长为业界颇具影响力的专业学术宣传交流平台,依据这一期刊平台为各类专业人员和机构赢得了应有的声誉,同时本刊也受到各级主管单位的认可。在改革大潮重新涌起的历史关头,在辞旧迎新奋进的时刻,为进一步拓展《盐湖研究》期刊学术宣传交流平台的作用,发挥期刊多年形成的品牌优势,创新办刊模式,经期刊主办单位同意,本刊现面向盐湖资源领域相关机构征集合作办刊单位,共同将这一期刊平台做大做强;同时也诚邀相关企业、高校、科研院所在本刊刊登广告,本刊广告经营许可证号为:6300004000195,联系电话:0971-6301683。

这是盐湖学人的领地,这是展示你我魅力的平台。期待您的关注、支持、参与、承诺与执着。

(撰稿:王臣松,苏 彤)