

刘纯瑶, 苟龙飞, 邓丽, 等. 离子交换过程中锂同位素分馏对锂同位素测试准确度的影响[J]. 岩矿测试, 2019, 38(1): 35 - 44.
LIU Chun-yao, GOU Long-fei, DENG Li, et al. Effects of Li Isotopic Fractionation during Ion Exchange on the Measurement Accuracy of Li Isotopes[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(1): 35 - 44. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201806060070]

离子交换过程中锂同位素分馏对锂同位素测试准确度的影响

刘纯瑶^{1,2}, 苟龙飞^{1,2}, 邓丽¹, 金章东^{1,3*}

(1. 中国科学院地球环境研究所, 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 陕西 西安 710061;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 西安交通大学全球环境变化研究院, 陕西 西安 710049)

摘要: 锂同位素被广泛应用于地球与行星科学各个领域, 准确测定锂同位素比值是示踪各种自然过程的前提, 但目前国际实验室报道的锂同位素标准物质测定值存在较大偏差, 例如已报道的海水 $\delta^7\text{Li}$ 测试值相差 5‰。针对这一现状, 本文基于离子交换理论基础, 使用正态分布函数拟合淋出曲线, 通过理论计算得到离子交换纯化过程造成的锂同位素分馏的理论值, 该数值与 MC-ICP-MS 检测无关, 但对锂同位素测试准确度有直接的影响。在此基础上, 定义相对回收率(R_c)用于监测锂同位素分馏。基于本实验室分离纯化流程, 通过理论计算得出, 当 $R_c > 99.8\%$ 时, 可认为离子交换纯化过程中没有引起可观察到的锂同位素分馏, 进而不会影响 MC-ICP-MS 检测准确度。目前世界上各实验室主要通过绝对回收率或 R_c 来判断分离过程中是否发生同位素分馏。由于测试的空间电荷效应, 绝对回收率易被高估, 而 $> 99\%$ 的 R_c 并未全部达到理论计算得到的 R_c , 表明各实验室对同种标准物质测试结果的偏差极可能是由于离子交换纯化过程中锂同位素分馏导致的。本文提出, 对于每一样品, 只需要分别测量离子交换过程中接收区间及其前后一定区间溶液中锂含量, 将得到的 R_c 值与其理论值比较, 即可判断分离纯化过程中是否引起可观察到的锂同位素分馏。

关键词: 锂同位素; 相对回收率; 同位素分馏; MC-ICP-MS; 理论计算

要点:

- (1) 离子交换过程回收率不足可能是不同实验室对同一均一物质锂同位素测定值偏差大的主要原因。
- (2) 使用正态分布函数拟合离子交换过程锂淋出曲线。
- (3) 相对回收率(R_c)可简单而有效地监测离子交换过程锂同位素分馏程度。

中图分类号: O657.75; O628 **文献标识码:** A

作为最轻的金属元素, 锂(Li)在自然界中有丰度分别为 7.59% 和 92.41% 的 ^6Li 和 ^7Li 两种稳定同位素^[1-2], 其质量差约为 16.7%, 在自然界分馏可达 110‰^[3-4]。较大的分馏使锂同位素被广泛应用于天体化学、环境化学和地球化学等领域, 例如示踪行星演化^[5]、沉积环境变化^[6]、壳-幔物质循环^[7]、以及大陆风化^[3,8]等。很明显, 准确测定锂同位素比值是使用锂同位素示踪的前提。

随着对锂同位素测试方法的不断探索, 锂同位

素测试结果的准确度和精度都有极大提高。最初使用热电离质谱仪(TIMS)分析, 其精度仅达到 1.3‰^[9]; 此后, 多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的应用大大提高了测试精度^[6,10-12], 且测试速度快, 被广泛应用于锂同位素测试, 结合离子交换法纯化, 目前 MC-ICP-MS 对锂同位素的分析精度可优于 0.3‰^[10-11,13-15]。然而, MC-ICP-MS 对锂同位素分析的准确度仍不能满足示踪的需求。对比国际上不同实验室使用

收稿日期: 2018-06-06; 修回日期: 2018-07-24; 接受日期: 2018-08-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41773149); 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDJ-SSW-DQC033)

作者简介: 刘纯瑶, 硕士研究生, 第四纪地质专业。E-mail: liuchun Yao@ieecas.cn.

通信作者: 金章东, 博士生导师, 研究员, 主要从事陆地表生地球化学过程和全球变化研究。E-mail: zhdjin@ieecas.cn.

MC-ICP-MS测试得到的同一种物质,其 $\delta^7\text{Li}$ 值(相对于美国国家标准与技术研究所提供的碳酸锂标准样品L-SVEC)仍然相差很大。例如,已报道的被认为锂同位素组成均一的海水 $\delta^7\text{Li}$ 测试值相差可达5‰^[11,13-14,16-26],而自然界主要火成岩的 $\delta^7\text{Li}$ 变化仅为10‰左右^[4,27]。这样的偏差降低了锂同位素示踪效果,增加了其示踪的不确定性。

离子交换法纯化Li结合MC-ICP-MS测试锂同位素的准确度主要有以下四个影响因素:①仪器质量歧视和仪器漂移;②测试过程中的基质效应;③固体样品消解不完全导致的分馏;④离子交换纯化过程中不完全回收导致的锂同位素分馏^[10,13-14]。由于Li只有两个同位素,无法使用内部校正法来消除离子交换过程和仪器质量歧视导致的同位素分馏^[28]。因此,测试时常采用样品标样间插法(Standard-Sample-Bracketing,SSB),即在每个样品的前后都间插测试一次锂同位素的国际标样(L-SVEC),来校正仪器漂移对准确度的影响^[6,12]。基质效应对测试结果准确度的影响通常采用掺杂实验(Doping tests)查明,通过监测离子交换后各基质的浓度,即可将基质效应控制在一定范围内^[11,13,16,18-19,25]。固体样品消解不完全导致的分馏为过失误差,若固体样品完全消解,则转变为无色透明无沉淀液体^[10,13-14,26],理论上不会造成同位素分馏。显然,不同实验室对海水标准样品 $\delta^7\text{Li}$ 测试值的差别不可能由消解过程造成的,其高达5‰差别最可能来源于Li纯化过程中回收率不足所引起的锂同位素分馏。

Li的完全纯化和回收是精准测试锂同位素的前提。因为离子交换法纯化效果好、操作方便、高效省时,成为最常用的分离纯化手段^[11,13-15]。许多学者通过不同的对照实验,讨论了离子交换过程中Li不完全回收导致的锂同位素分馏对锂同位素测试结果的影响^[11,14,29-31]。然而,目前没有判断离子交换过程是否会引发锂同位素分馏的理论指导,各实验室主要通过对某个样品进行回收率试验来验证离子交换过程无分馏^[10-11,14,24],并以此作为判断其他样品的经验值。回收率经验值大多在99%~100%之间;Oi等^[32]、James等^[31]和Košler等^[29]认为绝对回收率需要达到100%;Choi等^[14]认为绝对回收率达到99%即可;汪齐连等^[24]认为绝对回收率达到96.3%就不会观察到分馏;Wunder等^[23]和Pogge von Strandmann等^[6]认为相对回收率(R_c)需达到99.9%;苟龙飞等^[11]认为 R_c 达到99.5%即可;

Schuessler等^[33]则使用接收区间前后区间中Li含量低于空白中Li含量作为判断标准。那么,100%的绝对回收率是否合理?99%~99.9%的 R_c 是否会造成可观察到的锂同位素分馏?这些都未经系统的理论评估。因此,有必要通过理论计算离子交换过程中Li回收率及其对测试准确度的影响,对离子交换纯化Li提供理论指导,同时为不同实验室对同一标准物质的 $\delta^7\text{Li}$ 测试值相差较大的现状给予启示。

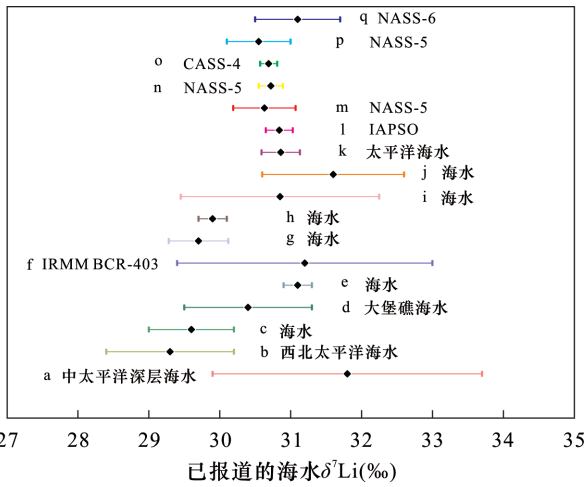
本文对不同实验室建立的离子交换过程淋出曲线进行分析,基于离子交换热力学、动力学理论和塔板理论,利用正态分布模拟离子交换过程中Li的淋出曲线;以本实验室建立的离子交换纯化Li方法^[11]为例,匹配具体参数,计算得到离子纯化后Li的 R_c 理论值及其造成的锂同位素分馏理论值,进而评价锂同位素分馏对MC-ICP-MS测试锂同位素准确度的影响。在此基础上,给出了离子交换纯化Li所需达到最低的 R_c 理论值,为精准测定锂同位素提供了理论指导;并通过与不同实验采用的回收率比较,认为不同实验室报道的同种物质 $\delta^7\text{Li}$ 的差别极有可能是Li纯化过程中回收率不足引起的。

1 淋出曲线模型建立及锂同位素分馏理论值计算

MC-ICP-MS几乎可以电离元素周期表中的所有元素,结合其灵敏的特点,使得非传统稳定同位素的测定成为可能;但因MC-ICP-MS电离度高,非目标元素也可以被强烈电离,使基质效应非常明显^[13-14,26,34]。离子交换法可有效地将目标元素(如Li)与其他元素分离,从而消除同位素测试的基质效应^[11,13-15]。即使如此,已报道的海水 $\delta^7\text{Li}$ 测试值相差可达5‰^[11,13-14,16-26](图1),如前言所述,这种差别极有可能是Li纯化过程中回收率不足引起的。因此,我们尝试建立模型,计算回收率对锂同位素准确度的影响。

1.1 锂淋出曲线模型建立

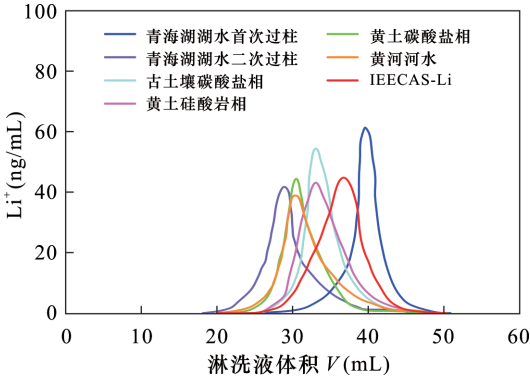
不同实验室根据不同的自然样品,使用不同的树脂类型、树脂体积和淋洗液类型、浓度,得到不同的离子交换法Li淋出曲线,并确定相应的Li溶液接收区间,建立了适合各自样品和测试仪器的离子交换流程^[11,14-15,31-32,35]。但是,就同一离子交换流程而言,Li淋出曲线仍会受到样品基质^[11,31](图2)、含量、交换树脂孔隙度、实验温度和压力等因素影响,很难保证每个样品在相同的回收区间内都能达到完全回收。



数据出处: a—Tomascak 等^[13]; b—Nishio 等^[16]; c—Pistiner 等^[17]; d—Bryant 等^[18]; e—Jeffcoate 等^[19]; f—Millot 等^[20]; g—Bouman 等^[21]; h—Romer 等^[22]; i—Wunder 等^[23]; j—汪齐连等^[24]; k, l, m—Rosner 等^[25]; n, o—Huang 等^[26]; p—Choi 等^[14]; q—苟龙飞等^[11]。

图 1 国际实验室使用离子交换法结合 MC-ICP-MS 测定海水 $\delta^7\text{Li}$ 值

Fig. 1 Compilation of reported $\delta^7\text{Li}$ values in seawater from international laboratories using MC-ICP-MS combined ion exchange



在同一实验室,使用相同的离子交换法流程纯化不同样品, Li 淋出位置、峰形均有差异。由苟龙飞等^[11]离子交换法 Li 纯化流程可见, Li 淋出峰出现在淋洗液 25~40 mL 范围内,通过多次实验确定的标准偏差(σ)为 1.0~3.0(表 1)。

图 2 同种离子交换法不同样品 Li 淋出曲线(改编自苟龙飞等^[11])

Fig. 2 Li elution curves of various solute samples following the same ion exchange procedure (after Gou et al. ^[11])

由离子交换热力学、动力学理论基础和塔板理论可知,理想线性色谱淋出曲线可用正态分布函数描述^[36]。观察各实验室所得的 Li 淋出曲线,均为单峰模式^[11,14,31-32,35](图 2、图 3),且未见明显的淋出峰不对称现象。

在此,使用 OriginPro 2015 (OriginLab Corporation, USA)非线性高斯函数拟合苟龙飞等^[11] Li 淋出曲线,发现正态分布函数模型(方程 1)可以合理地描述离子交换 Li 淋出曲线,拟合参数见表 1。

$$f(x) = \frac{A}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

式中: A 为 Li 淋出溶液总量; μ 为正态分布的期望值即 Li 洗脱峰位置(mL); σ 为标准差,反映离散程度; x 为交换柱淋出的淋洗液体积(mL)。

显然,模型中的参数 A 主要由待纯化样品中 Li 含量决定; μ 与 σ 取值由离子交换树脂类型、树脂体积和淋洗液决定,并同时受样品基质种类、含量、交换树脂孔隙度、实验温度和压力等影响(图 2)。

若从 X_{\min} (mL) 开始回收淋洗液,至 X_{\max} (mL) 停止收集,可得到 Li 的回收量为:

$$f(x) = \frac{A}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{X_{\min}}^{X_{\max}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (2)$$

表 1 正态分布函数拟合不同溶液样品的 Li 淋出曲线对应参数

Table 1 Parameters of Li elution curves of various solute samples fitted by a normalized distribution model

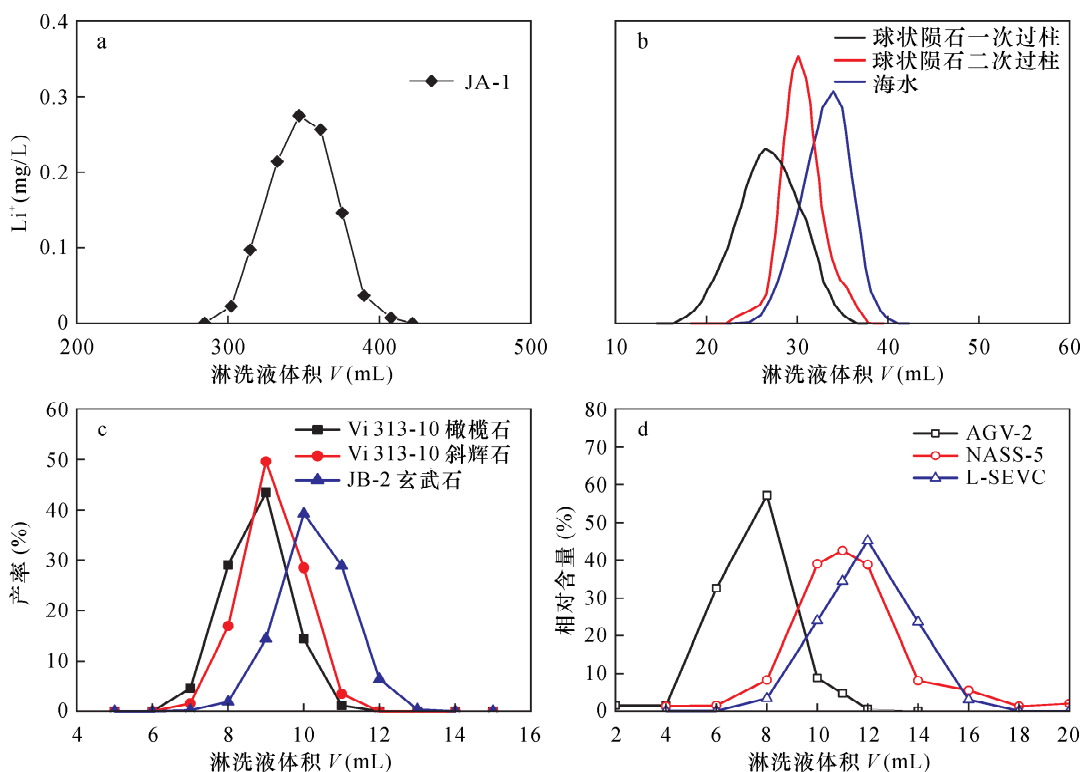
样品	Li 淋出曲线参数			
	μ (mL)	σ	A	拟合度(R^2)
青海湖水首次过柱	39.79	1.39	206.29	0.96
青海湖水二次过柱	28.72	2.09	195.96	0.94
古土壤碳酸盐相	33.52	1.85	244.07	0.97
黄土硅酸盐相	33.51	2.73	280.94	0.97
黄土碳酸盐相	30.81	2.18	213.49	0.96
黄河河水	30.96	2.43	215.58	0.93
IEECAS-Li	36.36	2.89	307.10	0.98

注:表中 A 为 Li 淋出总量,拟合曲线来自苟龙飞等^[11]。IEECAS-Li 为本实验室工作溶液,详见苟龙飞等^[11]。

1.2 离子交换过程中锂同位素分馏及理论值计算

使用离子交换法分离纯化 Li 时, ^7Li 倾向于优先进入液相,而 ^6Li 则倾向于保留在固相树脂中,在洗脱最后阶段淋出,因此样品接收区间之前或之后的不完全回收都将造成锂同位素组成偏离其真实值^[29,37]。只有 Li 完全回收,才能够保证离子交换过程中不产生锂同位素分馏^[29,37]。然而,实际操作时由于受到各种因素的影响,无法保证每一个样品中 Li 都能够 100% 回收^[11]。

在此,使用 Li 淋出曲线的正态分布函数模型对离子交换过程 Li 分馏程度 $\Delta^7\text{Li}$ (测定值与理论值的差值)进行理论计算:假设加入交换柱的 Li 总质量



Li 淋出位置和峰形由离子交换法所使用的树脂和淋洗液决定,因而使用不同方法得到的 Li 淋出曲线不同。

分别改编自:a—Oi 等^[32]; b—James 等^[31]; c—Seitz 等^[35]; d—Choi 等^[14]。

图3 不同离子交换法 Li 淋出曲线

Fig. 3 Li elution curves following different Li ion exchange procedures

为 $1 (A = 1)$, 同位素比值 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 为 R_0 ; $0 \sim X_{\min}$ (mL) 中 Li 淋出量为 M_1 , 同位素比值 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 为 R_1 ; 回收区间 $X_{\min} \sim X_{\max}$ (mL) Li 淋出量为 M , 同位素比值 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 为 R ; $X_{\max} \sim +\infty$ (mL) 中 Li 淋出量为 M_2 , 同位素比值 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 为 R_2 ; 设标准物质 L-SVEC 同位素比值 ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ 为 R_s 。锂同位素分离纯化过程中观察到的分馏大约为 $\pm 50\%$ ^[29,37], 为避免极端情况, 假设 $0 \sim X_{\min}$ (mL) 区间未完全回收的锂同位素组成较测试值偏差为 100% , 即 $R_1 = R + 100\% \times R_s$; $X_{\max} \sim +\infty$ (mL) 区间未完全回收的锂同位素组成较测试值偏差为 -100% , 即 $R_2 = R - 100\% \times R_s$ 。可得:

加入离子交换柱时, 样品锂同位素千分偏差 $\delta^7\text{Li}_0$ 可用方程(3)描述:

$$\delta^7\text{Li}_0 = \left(\frac{\frac{M_1 R_1}{1 + R_1} + \frac{MR}{1 + R} + \frac{M_2 R_2}{1 + R_2}}{\frac{M_1}{1 + R_1} + \frac{M}{1 + R} + \frac{M_2}{1 + R_2}} / R_s - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (3)$$

样品接收区间 $X_{\min} \sim X_{\max}$ (mL) 得到的锂同位素千分偏差 $\delta^7\text{Li}$ 可用方程(4)描述:

$$\delta^7\text{Li} = (R/R_s - 1) \times 1000\text{‰} \quad (4)$$

将 $\delta^7\text{Li}_0$ 与 $\delta^7\text{Li}$ 进行比较, 可得到未完全回收造成的偏差 $\Delta^7\text{Li}$, 见如下方程(5):

$$\begin{aligned} \Delta^7\text{Li} &= \delta^7\text{Li}_0 - \delta^7\text{Li} \\ &= \left(\frac{\frac{M_1 R_1}{1 + R_1} + \frac{MR}{1 + R} + \frac{M_2 R_2}{1 + R_2}}{\frac{M_1}{1 + R_1} + \frac{M}{1 + R} + \frac{M_2}{1 + R_2}} / R_s - 1 \right) \times \\ &\quad 1000\text{‰} - (R/R_s - 1) \times 1000\text{‰} \\ &= \frac{\frac{M_1 (R_1 - R)}{1 + R_1} + \frac{M_2 (R_2 - R)}{1 + R_2}}{\frac{M_1}{1 + R_1} + \frac{M}{1 + R} + \frac{M_2}{1 + R_2}} / R_s \times 1000\text{‰} \\ &= \frac{\left(\frac{M_1}{1 + R_1} - \frac{M_2}{1 + R_2} \right) \times 100\text{‰}}{\frac{M_1}{1 + R_1} + \frac{M}{1 + R} + \frac{M_2}{1 + R_2}} \times 1000\text{‰} \quad (5) \end{aligned}$$

式中: M_1 、 M 、 M_2 理论值由如下淋出曲线模型(6)、(7)和(8)计算得到:

$$M_1 = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^{X_{\min}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (6)$$

$$M = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{X_{\min}}^{X_{\max}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (7)$$

$$M_2 = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{X_{\max}}^{+\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (8)$$

根据计算的 $\Delta^7\text{Li}$, 即可评估离子交换纯化过程中由回收率造成的锂同位素分馏大小。

2 实例研究

2.1 锂淋出曲线模型参数匹配与同位素理论分馏

不同实验室离子交换流程决定了上述模型中参数, 方程(1)中的参数 μ 与 σ 由树脂类型、树脂体积和淋洗液性质决定, 方程(2)中的 X_{\min} 与 X_{\max} 由回收区间决定。因此, 只有对某一离子交换流程匹配特定模型参数, 才能对其引起的同位素分馏进行评估。

下面以本实验室所建立的高效分离 Li 的方法^[11]为例, 对上述数学模型匹配参数并计算由回收率不足造成的锂同位素分馏程度($\Delta^7\text{Li}$)。根据上述淋出曲线模型, 拟合不同样品淋出曲线^[11], 得到洗脱峰 μ 出现在淋洗液 25 ~ 40 mL 范围内, 统计得到标准差 σ 为 1.0 ~ 3.0 (表 1), 并令加入交换柱的 Li 总量 A 为单位 1, 即淋出曲线参数: $A = 1, \mu \in [25, 40], \sigma \in [1.0, 3.0]$; 接收区间为 20 ~ 48 mL, 即 $X_{\min} = 20 \text{ mL}, X_{\max} = 48 \text{ mL}$ 。则以上的方程(6)、(7)和(8)具体为:

$$M_1 = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_0^{20} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (9)$$

$$M = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{20}^{48} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (10)$$

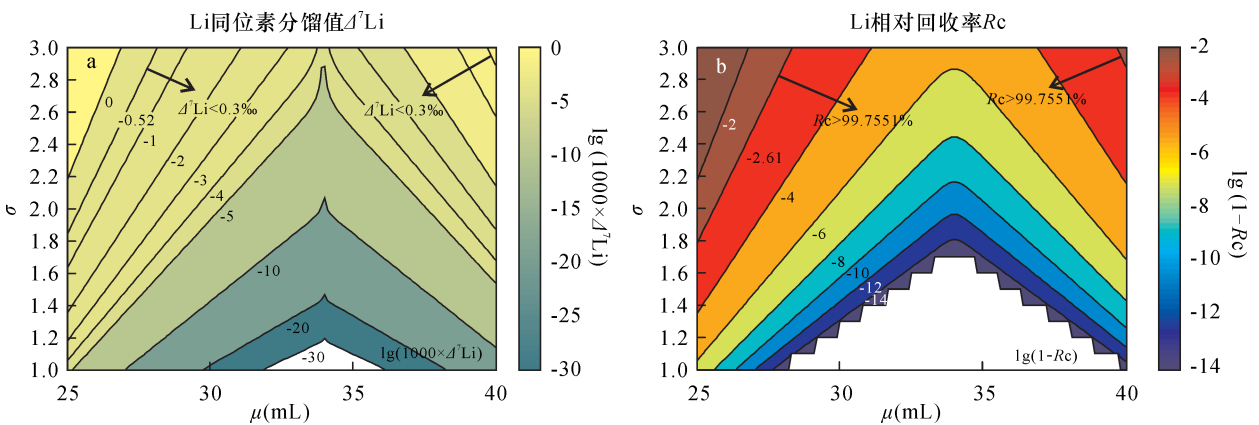
$$M_2 = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{48}^{+\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (11)$$

天然样品的 $\delta^7\text{Li}$ 值大约在 $-20\text{‰} \sim +100\text{‰}$ 之间^[11], $\delta^7\text{Li}$ 标准使用 L-SVEC, 其 $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ 推荐值为 12.1025 ± 0.0016 ^[38], 即 R_s 。

根据方程(5)可得到以 20 ~ 48 mL 作为接收区间时, 未完全回收造成的具有特定淋出曲线和锂同位素组成的某个样品锂同位素分馏值 $\Delta^7\text{Li}$ (图 4a), 这一理论计算结果符合实际分离过程^[11, 14, 31-32, 35], 也符合选择接收区间的标准。当样品洗脱峰 μ 出现在 34 mL, 即在接收区间中间位置, 最不易发生分馏; 若 μ 出现在 28.5 ~ 39 mL, $\Delta^7\text{Li} < 0.3\text{‰}$ 。具有相同洗脱峰 μ 的样品, $\Delta^7\text{Li}$ 随 σ 增加而增加, 即淋出峰越宽, 越易发生分馏; 当 $\sigma < 1.8, \Delta^7\text{Li} < 0.3\text{‰}$ 。由于 ^7Li 含量多于 ^6Li 且优先被淋出, 使得在接收区间之前未完全回收更易造成分馏。 $\Delta^7\text{Li}$ 值可超过 1‰, 但不超过 4.5‰, 说明海水标准样品 $\delta^7\text{Li}$ 测试值的 5‰ 差别极有可能是由 Li 未完全回收导致的。

2.2 相对回收率(R_c)监测理论分馏

样品在离子交换过程中因不完全回收造成的实际分馏值无法直接测定, 需要通过回收率间接监测。目前, 监测指标主要分为绝对回收率^[14, 23, 29, 31-32]和相对回收率(R_c)^[6, 11, 23]。绝对回收率监测方法为分



正态分布模型参数 $\mu \in [25, 40], \sigma \in [1.0, 3.0]$ 时锂同位素分馏值($\Delta^7\text{Li}$)和 Li 相对回收率(R_c)等值线。横轴为 μ (mL), 纵轴为 σ 。
a—锂同位素分馏值 $\Delta^7\text{Li}$, 等值线参数为 $\lg(1000 \times \Delta^7\text{Li})$ 。当 $\lg(1000 \times \Delta^7\text{Li}) < -0.52$ 时 ($\Delta^7\text{Li} < 0.3\text{‰}$), 可认为 Li 纯化过程同位素分馏不影响测试准确度。

b—Li 相对回收率(R_c), 等值线参数为 $\lg(1 - R_c)$ 。当 $\lg(1 - R_c) < -2.61$ 时, $R_c > 99.7551\%$, 可认为纯化过程中 Li 回收完全。

图 4 锂同位素分馏值($\Delta^7\text{Li}$)和 Li 相对回收率(R_c)等值线图

Fig. 4 Isolines of theoretical Li isotopic fractionation values ($\Delta^7\text{Li}$) and theoretical relative recovery rate (R_c)

别测定分离前后溶液中 Li 含量,即绝对回收率 = 上样 Li 含量/回收 Li 含量;但是由于分离前后溶液的基质不同,空间电荷效应对 Li 含量测定的影响不同,会造成绝对回收率的高估^[10-11]。相比之下,相对回收率监测方法更加可靠,即分别测试接收区间及接收区间前后一定区间内淋洗液中 Li 含量。如根据本实验室建立的方法^[11],定义 $R_c = M/(M_{pre} + M + M_{aft})$,式中 M_{pre} 、 M 和 M_{aft} 分别为 18 ~ 20 mL、20 ~ 48 mL 和 48 ~ 50 mL 区间溶液中 Li 淋出量,根据方程(2)可得 M_{pre} 和 M_{aft} 理论值分别为:

$$M_{pre} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{18}^{20} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (12)$$

$$M_{aft} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{48}^{50} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (13)$$

据此,可得到 $\mu \in [25, 40]$, $\sigma \in [1.0, 3.0]$ 时 Li 的 R_c 理论值(图 4b)。当样品洗脱峰 μ 出现在 34mL,即在接收区间中间位置时, R_c 值最高。具有相同洗脱峰 μ 的样品, R_c 值随 σ 增加而减小,即淋出峰越宽,越不易完全回收。当 R_c 为 99% 时, $\Delta^7\text{Li}$ 值达到 1‰,说明相对回收率达到 99% 时,仍会由于同位素分馏影响测试结果准确度。

具体到每一个样品,其 R_c 值可唯一对应其 $\Delta^7\text{Li}$,即 R_c 可间接反映 $\Delta^7\text{Li}$ (图 4)。目前,离子交换法纯化 Li 结合 MC-ICP-MS 对锂同位素的分析精度可优于 0.3‰^[6,10-12],因此当 $\Delta^7\text{Li} < 0.3‰$ 时,可认为离子纯化过程不会影响其测试准确度(图 4)。我们将符合条件的 R_c 理论最小值记为 $R_{c,min}$,将不符合条件的 R_c 理论最大值记为 $R_{c,max}$ 。使用 MATLAB 计算,得到 $R_{c,min}$ 值为 99.6842%,此时 $\mu = 25.2$, $\sigma = 1.91$; $R_{c,max}$ 值为 99.7551%,此时 $\mu = 39.8$, $\sigma = 2.95$ 。这意味着,当 $R_c > 99.7551\%$,可保证离子纯化过程中锂同位素分馏小于 0.3‰,不会影响 MC-ICP-MS 测试锂同位素的准确度。

2.3 实际样品锂同位素分馏监测

在分离纯化实际样品时,需要保证每一个样品的同位素分馏程度都低于仪器分析精度。将每一样品的 Li 相对回收率实际测试值(R_{cm})与 Li 相对回收率理论值(R_c)相比较,即可判断分离过程的分馏是否影响测试准确度。对于每一样品,按照本实验室建立的高效分离 Li 的方法^[11]分离纯化后,使用 ICP-MS 测试接收区间 20 ~ 48mL 以及 18 ~ 20mL

和 48 ~ 50mL 区间内淋洗液 Li 含量,分别记为 m 和 $m_{pre+aft}$,可计算每个样品的 R_{cm} ,见方程(14):

$$R_{cm} = m/(m + m_{pre+aft}) \quad (14)$$

ICP-MS 测定 Li 含量具有 5% 的相对误差^[39-40],根据误差传递原理, R_{cm} 相对误差小于 1×10^{-3} ,当 R_{cm} 保留三位有效数字时,误差可忽略不计。如 2.2 节中所述,当 $R_c > 99.7551\%$ 时,可保证离子纯化过程中锂同位素分馏不会影响 MC-ICP-MS 测试锂同位素的准确度,因此实际实验中 R_{cm} 值应当高于 99.8%。若 $R_{cm} > 99.8\%$,可认为离子纯化过程产生的分馏($< 0.3‰$)对 MC-ICP-MS 测试锂同位素没有影响,得到的锂同位素测试值可反映样品的真实值。反之,则离子纯化过程发生的锂同位素分馏可能对锂同位素测试准确度产生影响,需要进一步评估,或是调整离子交换时 Li 回收区间以减小锂同位素分馏,并重新验证。

尽管各实验室使用的离子交换树脂和淋洗液不同,MC-ICP-MS 的测试内精度不同, R_c 值会不同,但仍可使用本计算方法,匹配具体参数,计算得到离子纯化过程发生的锂同位素分馏,为准确测定锂同位素提供理论指导。例如,Seitz 等^[35]方法中,接收区间为 5 ~ 14mL, $A = 1$, $\mu \in [8.5, 11]$, $\sigma \in [1.0, 2.0]$,接收区间与其前后 2mL 区间的 R_c 值应大于 99.7265%; Oi 等^[32]方法中,接收区间为 250 ~ 450mL, $A = 1$, $\mu \in [300, 400]$, $\sigma \in [40, 50]$,接收区间与其前后 5mL 区间的 R_c 值应大于 99.6153%。通过本文方法得到的 R_c 值高于 Choi 等^[14]认为的 99% 绝对回收率、汪齐连等^[24]认为的 96.3% 绝对回收率,以及苟龙飞等^[11]认为的 99.5% 相对回收率;且事实上,绝对回收率可能高估了 Li 回收率^[11],暗示了不同实验室间相差较大的海水 $\delta^7\text{Li}$ 测试值可能是由于离子交换纯化 Li 过程中锂同位素分馏导致的。而 R_c 值低于 Wunder 等^[23]和 Pogge von Strandmann 等^[6]认为须达到的 99.9% 相对回收率,可以减少不必要的样品重复处理与测试造成的浪费。

值得注意的是,在上述理论计算过程中存在极端情况假设。例如,假设接收淋出区间前后未完全回收的锂同位素组成较测试值偏差为 $\pm 100‰$ 。同时,一般情况下,最先淋出的 ^7Li 引起的分馏与最末淋出的 ^6Li 引起的分馏还会部分相互抵消。因此,本文计算得到的 $R_{c,max}$ 值是为保证离子交换纯化过程引起的分馏不被仪器识别的极大值。

3 结论

目前世界上各实验室主要以达到 100% 绝对回收率或 99% ~ 99.9% 相对回收率来判断离子交换纯化 Li 过程中是否发生同位素分馏,缺乏监测此分馏效应的理论指导。针对这一问题,本研究使用正态分布函数拟合 Li 淋出曲线,建立数学模型模拟离子交换纯化时 Li 淋出曲线,通过理论计算离子交换过程中不完全回收引起的锂同位素分馏理论值,以本实验室方法为例提出相对回收率(R_c)需达到 99.8% 才不会影响 MC-ICP-MS 测试锂同位素的准确度。由于空间电荷效应,绝对回收率易被高估,且各实验室采用的相对回收率经验值并未全部达到理论计算得到的 R_c ,由此认为各实验室对同种标准天然物质测试偏差极有可能是由离子交换纯化过程中锂同位素分馏导致的。

根据本文模型,不同实验室可根据各自的离子交换方法,通过匹配参数计算得到 R_c ;在实验操作时只需要分别测量 Li 接收区间及其前后一定区间中 Li 含量,并计算出 $R_{c,max}$,通过对比 R_c 与 $R_{c,max}$ 即可判断离子交换纯化过程是否引起了可观察到的锂同位素分馏。本方法既可保证测试结果的准确度,又可减少不必要的样品重复处理与测试造成的浪费,为判断分离纯化过程是否引起锂同位素分馏提供了理论指导。与锂同位素类似,在同样使用离子交换法结合 MC-ICP-MS 测定非传统稳定同位素体系(如 Mg、V、Ga 等)中,本文提出的 R_c 理论计算方法也具有潜在的应用前景。

4 参考文献

[1] Meija J, Coplen T B, Berglund M, et al. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2016, 88(3): 265 - 291.

[2] Meija J, Coplen T B, Berglund M, et al. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 2016, 88(3): 293 - 306.

[3] 苟龙飞, 金章东, 贺茂勇. 锂同位素示踪大陆风化: 进展与挑战 [J]. 地球环境学报, 2017, 8(2): 89 - 102.
Gou L F, Jin Z D, He M Y. Using lithium isotopes traces continental weathering: Progresses and challenges [J]. Journal of Earth Environment, 2017, 8(2): 89 - 102.

[4] Tomascak P B. Developments in the Understanding and Application of Lithium Isotopes in the Earth and Planetary Sciences [M] // Johnson C M, Beard B L, Albarède F. Geochemistry of Non-traditional Stable

Isotopes: Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington D C: Mineralogical Society of America, 2004, 55: 153 - 195.

[5] Magna T, Day J M D, Mezger K, et al. Lithium isotope constraints on crust-mantle interactions and surface processes on Mars [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 162: 46 - 65.

[6] Pogge von Strandmann P A E, Vaks A, Bar-Matthews M, et al. Lithium isotopes in speleothems: Temperature-controlled variation in silicate weathering during glacial cycles [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2017, 469: 64 - 74.

[7] Ionov D A, Doucet L S, Pogge von Strandmann P A E, et al. Links between deformation, chemical enrichments and Li-isotope compositions in the lithospheric mantle of the Central Siberian Craton [J]. Chemical Geology, 2017, 475: 105 - 121.

[8] Pogge von Strandmann P A E, Frings P J, Murphy M J. Lithium isotope behaviour during weathering in the Ganges Alluvial Plain [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 198: 17 - 31.

[9] Chan L H. Lithium isotope analysis by thermal ionization mass spectrometry of lithium tetraborate [J]. Analytical Chemistry, 1987, 59(22): 2662 - 2665.

[10] Lin J, Liu Y, Hu Z, et al. Accurate determination of lithium isotope ratios by MC-ICP-MS without strict matrix-matching by using a novel washing method [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(2): 390 - 397.

[11] 苟龙飞, 金章东, 邓丽, 等. 高效分离 Li 及其同位素的 MC-ICP-MS 精确测定 [J]. 地球化学, 2017, 46(6): 528 - 537.
Gou L F, Jin Z D, Deng L, et al. Efficient purification for Li and high-precision and accuracy determination of Li isotopic compositions by MC-ICP-MS [J]. Geochimica, 2017, 46(6): 528 - 537.

[12] Gou L F, Jin Z D, Deng L, et al. Effects of different cone combinations on accurate and precise determination of Li isotopic composition by MC-ICP-MS [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2018, 146: 1 - 8.

[13] Tomascak P B, Carlson R W, Shirey S B. Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP-MS [J]. Chemical Geology, 1999, 158: 145 - 154.

[14] Choi M S, Ryu J S, Park H Y, et al. Precise determination of the lithium isotope ratio in geological samples using MC-ICP-MS with cool plasma [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013, 28: 505 - 509.

- [15] 赵悦,侯可军,田世洪,等.常用锂同位素地质标准物质的多接收器电感耦合等离子体质谱分析研究[J].岩矿测试,2015,34(1):28-39.
Zhao Y, Hou K J, Tian S H, et al. Study on measurement of lithium isotopic composition for common standard reference materials using multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(1): 28-39.
- [16] Nishio Y, Nakai S. Accurate and precise lithium isotopic determinations of igneous rock samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 456: 271-281.
- [17] Pistiner J S, Henderson G M. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2003, 214: 327-339.
- [18] Bryant C J, McCulloch M T, Bennett V C. Impact of matrix effects on the accurate measurement of Li isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) under 'cold' plasma conditions [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18: 734-737.
- [19] Jeffcoate A B, Elliott T, Thomas A, et al. Precise, small sample size determinations of lithium isotopic compositions of geological reference materials and modern seawater by MC-ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2004, 28(1): 161-172.
- [20] Millot R, Guerrot C, Vigier N. Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2004, 28(1): 153-159.
- [21] Bouman C, Elliott T, Vroon P Z. Lithium inputs to subduction zones [J]. Chemical Geology, 2004, 212: 59-79.
- [22] Romer R L, Heinrich W, Schröder-Smeibidl B, et al. Elemental dispersion and stable isotope fractionation during reactive fluid-flow and fluid immiscibility in the Bufa del Diente aureole, NE-Mexico: Evidence from radiographies and Li, B, Sr, Nd, and Pb isotope systematics [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2005, 149(4): 400-429.
- [23] Wunder B, Meixner A, Romer R L, et al. Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2006, 151: 112-120.
- [24] 汪齐连,赵志琦,刘丛强,等.天然样品中锂的分离及其同位素比值的测定[J].分析化学,2006,34(6):764-768.
Wang Q L, Zhao Z Q, Liu C Q, et al. Separation and isotopic determination of lithium in natural samples [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(6): 764-768.
- [25] Rosner M, Ball L, Peucker-Ehrenbrink B, et al. A simplified, accurate and fast method for lithium isotope analysis of rocks and fluids, and $\delta^7\text{Li}$ values of seawater and rock reference materials [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2007, 31(2): 77-88.
- [26] Huang K F, You C F, Liu Y H, et al. Low-memory, small sample size, accurate and high-precision determinations of lithium isotopic ratios in natural materials by MC-ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25: 1019-1024.
- [27] 万红琼,孙贺,刘海洋,等.俯冲带Li同位素地球化学:回顾与展望[J].地学前缘,2015,22(5):29-43.
Wang H Q, Sun H, Liu H Y, et al. Lithium isotopic geochemistry in subduction zones: Retrospects and prospects [J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(5): 29-43.
- [28] 张群,秦礼萍.双稀释剂计算及校正方法[J].地球化学,2017,46(1):15-21.
Zhang Q, Qin L P. The calculation and calibration of double-spike technique [J]. Geochimica, 2017, 46(1): 15-21.
- [29] Košler J, Kučera M, Sylvester P. Precise measurement of Li isotopes in planktonic foraminiferal tests by quadrupole ICPMS [J]. Chemical Geology, 2001, 181: 169-179.
- [30] Magna T, Wiechert U H, Halliday A N. Low-blank isotope ratio measurement of small samples of lithium using multiple-collector ICPMS [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2004, 239(1): 67-76.
- [31] James R H, Palmer M R. The lithium isotope composition of international rock standards [J]. Chemical Geology, 2000, 166: 319-326.
- [32] Oi T, Odagiri T, Nomura M. Extraction of lithium from GSJ rock reference samples and determination of their lithium isotopic compositions [J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 340: 221-225.
- [33] Schuessler J A, Schoenberg R, Sigmarsson O. Iron and lithium isotope systematics of the Hekla volcano, Iceland—Evidence for Fe isotope fractionation during magma differentiation [J]. Chemical Geology, 2009, 258: 78-91.
- [34] 唐索寒,朱祥坤,蔡俊军,等.用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J].岩矿测试,2006,25(1):5-8.

- Tang S H, Zhu X K, Cai J J, et al. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 anion exchange resin for isotope determination by MC-ICPMS [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25(1): 5 – 8.
- [35] Seitz H M, Brey G P, Lahaye Y, et al. Lithium isotopic signatures of peridotite xenoliths and isotopic fractionation at high temperature between olivine and pyroxenes [J]. *Chemical Geology*, 2004, 212: 163 – 177.
- [36] Miller J M. *Chromatography: Concepts and Contrasts* [M]. Hoboken: Wiley, 2004: 1 – 520.
- [37] Tomascak P B, Magna T, Dohmen R. *Methodology of Lithium Analytical Chemistry and Isotopic Measurements* [M]// *Advances in Lithium Isotope Geochemistry*. Switzerland: Springer International Publishing, 2016: 5 – 18.
- [38] Chan L H, Lassiter J C, Hauri E H, et al. Lithium isotope systematics of lavas from the Cook-Austral islands: Constraints on the origin of HIMU mantle [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 277: 433 – 442.
- [39] Houk R S, Schoer J K, Crain J S. Plasma potential measurements for inductively coupled plasma mass spectrometry with a centre-tapped load coil [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1987, 2: 283 – 286.
- [40] 刘晔, 柳小明, 胡兆初, 等. ICP – MS 测定地质样品中 37 个元素的准确度和长期稳定性分析 [J]. *岩石学报*, 2007, 23(5): 1203 – 1210.
- Liu Y, Liu X M, Hu Z C, et al. Evaluation of accuracy and long term stability of determination of 37 trace elements in geological samples by ICP-MS [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2007, 23(5): 1203 – 1210.

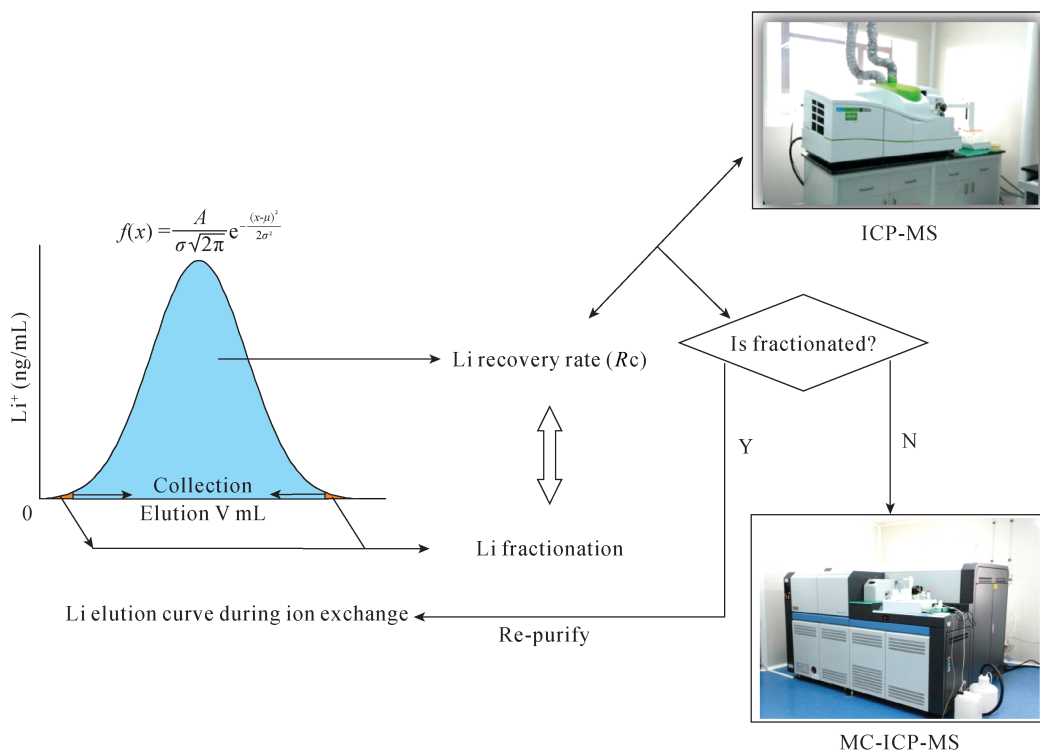
Effects of Li Isotopic Fractionation during Ion Exchange on the Measurement Accuracy of Li Isotopes

LIU Chun-yao^{1,2}, GOU Long-fei^{1,2}, DENG Li¹, JIN Zhang-dong^{1,3*}

- (1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Large differences in Li isotopic ratios for the same reference materials between laboratories are likely due to incomplete recovery of Li during ion exchange.
- (2) A Li leaching curve can be fitted well by the normal distribution function.
- (3) Li isotope fractionation during ion exchange can be monitored easily and effectively by relative recovery.



ABSTRACT

BACKGROUND: Lithium isotopes are widely used in various fields of earth and planetary science. Accurate determination of the lithium isotopic ratio is the premise of tracing various natural processes. However, there are large deviations in the measured values of lithium isotopic reference materials reported by international laboratories. For example, the reported seawater $\delta^7\text{Li}$ test value differs by 5‰. To avoid this fractionation, laboratories employ their own empirical recovery values obtained from recovery tests rather than a theoretical one.

OBJECTIVES: To investigate the reasons of this huge discrepancy and get an instructively theoretical value, so as to appraise Li fractionation during ion exchange and purification processes.

METHODS: Based on the theory of ion exchange, this study uses the normal distribution function to fit the leaching curve, and theoretically calculates the theoretical value of lithium isotope fractionation caused by the ion exchange purification process, which is independent of MC-ICP-MS detection. However, it has a direct impact on the accuracy of lithium isotope testing. On this basis, the relative recovery is defined to monitor lithium isotope fractionation.

RESULTS: The fitting calculations show that only when recovery is higher than 99.8%, there would be no observable Li isotope fractionation caused by ion exchange and purification processes. At present, laboratories in the world mainly judge whether or not isotope fractionation occurs in the separation process by absolute recovery or relative recovery. Due to the space charge effect of the test, the absolute recovery is easily overestimated, and >99% of relative recovery does not reach the theoretically calculated one, indicating that the deviation of the test results of the same reference material in each laboratory is most likely due to ion exchange.

CONCLUSIONS: It is proposed that for each sample, it is only necessary to separately measure the lithium content in the receiving interval and the intervals before and after the ion exchange processes, and the obtained relative recovery value is compared with the theoretical value to determine whether observable lithium isotopic fractionation occurs during the separation and purification processes.

KEY WORDS: Li isotopes; relative recovery; isotopic fractionation; MC-ICP-MS; theoretical calculation