

MC-ICPMS 高精度测定 Li 同位素分析方法*

苏媛娜^{1,2}, 李真真^{1,3}, 田世洪^{1,4}, 侯增谦⁵, 侯可军^{1,4}, 杨丹^{1,4}

(1 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2 东华理工大学, 江西 抚州 344000; 3 昆明理工大学, 云南 昆明 650093; 4 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037; 5 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037)

上世纪 90 年代就有人应用 MC-ICPMS 方法测试锂同位素组成, 到本世纪初, MC-ICPMS 测试锂同位素组成的方法已经很成熟, 并在地质中得到广泛的应用。应用 MC-ICPMS 测试锂同位素组成最关键的是将样品进行化学分离提纯, 在这方面做的比较成熟的包括日本冈山大学 (Moriguti et al., 1998) 和美国马里兰大学 (Rudnick et al., 2004) 的地球化学实验室。笔者所在研究团队在参考二者的经验基础上, 通过在马里兰大学实际学习 3 个月, 经过数月的摸索, 在国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室建立了该实验方法, 将另文详细发表。

1 实验方法

1.1 仪器、试剂和标准

离子含量分析在清华大学分析实验中心原子吸收光谱仪 (ICP-AES) 上完成, 精度为 0.01×10^{-6} ; Li 同位素组成分析在中国地质科学院矿产资源研究所新引进的 Neptune 型高分辨多接收器电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICPMS) 上完成。该仪器由 Thermo Finnigan 公司制造, 配置 9 个法拉第杯和 5 个离子计数器 (Ion Counting)。除了中心杯外, 其余 8 个法拉第杯配置在中心杯的两侧, 并以马达驱动进行精确的位置调节。在中心杯后装有一个电子倍增器, 在最低质量数杯外侧装有 4 个离子计数器 (侯可军等, 2007; 2008)。MC-ICPMS 为双聚焦 (能量聚焦和质量聚焦) 型质谱仪, 采用动态变焦 (ZOOM) 专利技术, 可以将质量色散扩大至 17% (侯可军等, 2007; 2008)。样品雾化后进入 Thermo Finnigan 公司生产的稳定进样系统 (stable introduction system, SIS), 这种稳定进样系统是气旋和斯克特雾化器的结合, 可以提供更为稳定的信号和缩短清洗时间 (侯可军等, 2008)。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。

实验中所用的 HCl、HNO₃、HF 均为优级纯酸经过 Savillex DST-1000 亚沸蒸馏系统经过二次蒸馏所得; 所用乙醇为色谱纯试剂, 浓度为 99.9%; 所用实验用水均为 Millipore 纯化的超纯水, 电阻为 18.2 MΩ·cm。用国家钢铁测试中心提供的单元素标准的溶液配制工作溶液, Li 元素为美国 A Johnson Matthey 公司提供的纯 Li₂CO₃, 纯度为 99.998%。分离实验中所用的离子交换柱有三组, 前两组为聚丙烯柱, 第三组为石英柱, 每组都有 12 根, 分别填充 1.2 mL、1.5 mL 和 1.0 mL AG 50W-X8 阳离子交换树脂 (200~400 目), 树脂填充前用 MQ 超纯水漂洗碎屑, 湿法填柱, 填充后用 6M HCl 和 MQ 超纯水再生。所有化学处理过程在国土资源部同位素地质重点实验室的超净实验室完成。

所用标准为纯碳酸锂 (IRMM016-1 和 L-SVEC) 和安山岩 (AGV-2)。

1.2 化学分离

化学分离试验中, 根据前人经验配制了不同浓度的工作溶液, 介质为 4M HCl。

1.2.1 交换柱 1

1 号柱子为 1.2 mL 阳离子交换树脂 (AG50W-X8) 填充的聚丙烯交换柱, 用 10 mL 6M HCl 和 MQ 水再生。先加入 1 mL 4 M HCl 平衡柱子, 然后取 1 mL 工作溶液 (介质为 4M HCl) 加入柱子中, 再加入 5 mL 2.8M HCl, 淋洗速度约为 0.5 mL/min, 用 Teflon 烧杯收取所加入的 1 mL 工作溶液及 5 mL 淋洗液, 在约 100℃ 的电热板上蒸干, 加入 2 mL 0.15 M HCl 备用。

1.2.2 交换柱 2

*本文得到中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金 (K0802)、国家自然科学基金面上与青年基金 (40973013 和 40603012)、国土资源大调查项目 (12120108160)、中国地质科学院实验室基金 (2009-SYS-06) 联合资助

第一作者简介 苏媛娜, 女, 1984 年生, 硕士, 主要从事同位素地球化学学习和研究工作。Email: aina.su@163.com

通讯作者 田世洪, Email: s.h.tian@163.com

2号柱子为1.5 mL 阳离子交换树脂(AG50W-X8)填充的聚丙烯交换柱,用10 mL 6 M HCl和MQ水再生。将Li和Na与其他主量离子分离。将2 mL通过柱子1淋洗的工作溶液加入2号柱子,然后加入21 mL 0.15 M HCl,淋洗速度约为0.5 mL/min,用Teflon烧杯收取加入的21 mL淋洗液,在约100℃的电热板上加热蒸干,加入1 mL 0.15 M HCl备用。

1.2.3 交换柱3

3号柱子为1 mL 阳离子交换树脂(AG 50W-X8)填充的石英交换柱,用10 mL 6 M HCl和MQ水再生。分离Li和Na离子。淋洗液为新配制的30%酒精与0.5 M HCl混合溶液。将1 mL经过前两个柱子处理的工作溶液加入3号柱子中,然后加入8 mL淋洗液,淋洗速度约为0.5 mL/min,用Teflon烧杯收集所加入的8 mL淋洗液,在约100℃的电热板上加热蒸干备用。

1.3 质谱测试

分离后的样品浓度约为 200×10^{-9} ,以2% HNO₃介质引入仪器,仪器工作参数:RF功率1 200 W,冷却气约15 L/min,辅助气约0.6 L/min,载气~1.15 L/min,雾化器类型:Menhard 雾化器(50 L/min),分析器真空 $4 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9}$ Pa。由于锂只有两个同位素,质谱测试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。测样时每组收集20个数据,共采集2~4组数据。测试中⁷Li的信号为20 V左右,⁶Li信号值~1.5 V。

2 结果与讨论

2.1 离子交换分离

为了清楚地了解Li与其它离子的化学分离流程,对3组柱子做了淋洗曲线,淋洗过程中以1 mL为单位收集淋洗液。

2.1.1 交换柱1

柱子1粗略将Li在内的一些主量离子与其他稀土及重金属离子分离,所用的淋洗液为2.8 M HCl,在这一过程中收集并测试了包括1 mL工作溶液在内的前15 mL淋洗液。Li、Na、K、Ca、Mg、Fe主量离子基本在前5 mL被淋洗出来,为了保证回收率,笔者收集前6 mL,其中Li的回收率为101.2%~98.9%,平均值为100.0%。

2.1.2 交换柱2

柱子2将Li、Na与其他主量离子分离,所用淋洗液为0.15 M HCl。在这一过程中,收集并测试了前31 mL淋洗液中各离子浓度。收集前21 mL淋洗液做回收率测试, Li的回收率为101.9%~97.6%,平均值为99.9%。

2.1.3 交换柱3

经过柱子2的分离,淋洗液中只保留了Li和Na元素,因此通过柱子3将Li和Na分离,使样品中只保留Li元素。收集前8 mL进行回收率测试, Li的回收率为99.8%~103.3%,平均值为100.6%。

2.2 岩石标样测定结果

国际标样安山岩(AGV-2)第一次分析结果 $\delta^7\text{Li}$ 为6.2‰、6.2‰、6.8‰和7.3‰,精度为 $\pm 0.53\%$;第二次分析结果为3.2‰、4.5‰和3.8‰,精度为 $\pm 0.65\%$;第三次分析结果为5.1‰、5.1‰、5.1‰、5.1‰、5.2‰和6.1‰,精度为 $\pm 0.40\%$ 。而国际标样纯碳酸锂(IRMM-016)的分析结果为-0.1‰、0.3‰、0.2‰、-0.4‰、-0.5‰、-0.4‰和0.0‰,精度为 $\pm 0.31\%$ 。两个标样值与国际值非常接近,精度优于国际上已发表的同类仪器精度,故本实验室已建立了MC-ICPMS高精度测定锂同位素的实验方法。

志 谢 感谢马里兰大学Rudnick R L教授,McDonough W F教授和Qiu L博士,以及中国科学院地球化学研究所刘丛强研究员、赵志琦研究员和汪齐连博士在实验技术上和标样方面给与的关心与照顾。

参 考 文 献

- 侯可军,李延河,邹天人,曲晓明,石玉若,谢桂青. 2007. LA-MC-ICP-MS 锆石 Hf 同位素的分析方法及地质应用[J]. 岩石学报, 23(10): 2595-2604.
- 侯可军,李延河,田有荣,秦 燕,谢桂青. 2008. MC-ICP-MS 高精度 Cu、Zn 同位素测试技术[J]. 矿床地质, 27(6): 774-781.
- Moriguti T and Nakamura E. 1998. High-yield lithium separation and the precise isotopic analysis for natural rock and aqueous samples[J]. Chemical Geology, 145: 91-104.
- Rudnick R L, Tomasack P B, Njo H B and Gardner L R. 2004. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina[J]. Chem. Geol., 212: 45-57.